

Université de Montréal

Etude ab initio du pnicture de fer supraconducteur LaOFeAs

par
Bénédict Plante

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

Décembre, 2011

© Bénédict Plante, 2011.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Etude ab initio du pnicture de fer supraconducteur LaOFeAs

présenté par:

Bénédict Plante

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

François Schiettekatte,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Andrea Bianchi ,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Le présent mémoire traite de la description du LaOFeAs, le premier matériau découvert de la famille des pnictures de fer, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Plus particulièrement, nous allons exposer l'état actuel de la recherche concernant ce matériau avant d'introduire rapidement la DFT. Ensuite, nous allons regarder comment se comparent les paramètres structuraux que nous allons calculer sous différentes phases par rapport aux résultats expérimentaux et avec les autres calculs DFT dans la littérature. Nous allons aussi étudier en détails la structure électronique du matériau sous ses différentes phases magnétiques et structurales. Nous emploierons donc les outils normalement utilisés pour mieux comprendre la structure électronique : structures de bandes, densités d'états, surfaces de Fermi, nesting au niveau de Fermi. Nous tirerons profit de la théorie des groupes afin de trouver les modes phononiques permis par la symétrie de notre cristal. De plus, nous étudierons le couplage électrons-phonons pour quelques modes.

Enfin, nous regarderons l'effet de différentes fonctionnelles sur nos résultats pour voir à quel point ceux-ci sont sensibles à ce choix. Ainsi, nous utiliserons la LDA et la PBE, mais aussi la LDA+U et la PBE+U.

Mots clés: LaOFeAs, supraconductivité, structure électronique, phonons, couplage électrons-phonons, DFT, surface de Fermi, nesting, structure de bandes, fonctionnelles, antiferromagnétisme, matériaux fortement corrélés, LDA+U, PBE+U.

ABSTRACT

We present DFT calculations of the electronic structure of LaOFeAs, the parent compound of the new family of superconductors, the iron pnictides, in this master thesis. Specifically, we are going to take a look at the present state of the research done on this material before giving a quick introduction to DFT. Then, we will compare the optimized structural parameters as calculated by our DFT code with the experimental data as well as results obtained by other groups. We studied the electronic structure of LaOFeAs using the standard set of tools : band structure, density of state (DOS), fermi surface and fermi surface nesting. We used theoretical methods to determine the allowed phonon modes in this crystal structure. This, in turn, enabled us to explore the electron-phonon coupling in our material for the most important modes.

We'll also discuss the influence different functionals may have for calculating the electronic structure. This will allow us to validate our results. In detail, we will compare results obtained with the following functionals: LDA and PBE, as well as LDA+U and PBE+U.

Keywords LaOFeAs, superconductivity, electronic structure, phonons, electron-phonon coupling, DFT, fermi surface, fermi surface nesting, band structure, fonctionnels, antiferromagnetism, strongly correlated materials, LDA+U, PBE+U.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES	xi
DÉDICACE	xii
REMERCIEMENTS	xiii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AUX PNICTURES DE FER	1
1.1 Cristallographie	4
1.2 Phases magnétiques	6
1.3 Revue de la littérature sur les calculs DFT concernant le LaOFeAs	8
CHAPITRE 2 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	13
2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn	13
2.1.1 Premier théorème d'Hohenberg et de Kohn	13
2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et de Kohn	15
2.1.3 Calculs spins-polarisés	16
2.2 Équations de Kohn-Sham	17
2.3 Les fonctionnelles et pseudopotentiels utilisés	19
2.4 Détails numériques de nos calculs	20

CHAPITRE 3 : LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU LAOFEAS . . .	24
3.1 LaOFeAs paramagnétique	24
3.2 LaOFeAs magnétique	26
3.2.1 Étude avec la DFT conventionnelle	26
3.2.2 Étude avec la DFT+U	30
CHAPITRE 4 : LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU LAOFEAS . . .	35
4.1 LaOFeAs paramagnétique	35
4.1.1 Structure de bandes	35
4.1.2 Densité d'états du LaOFeAs	38
4.1.3 Surface de Fermi	39
4.1.4 Nesting	42
4.2 LaOFeAs magnétique	48
4.2.1 DFT Conventionnelle	48
4.2.2 Études avec la DFT+U	54
CHAPITRE 5 : COUPLAGE ÉLECTRONS-PHONONS	62
5.1 Considérations générales théoriques	62
5.1.1 Décomposition des modes de vibration pour le LaOFeAs	62
5.1.2 Calcul des fréquences phononiques	65
5.1.3 Couplage électrons-phonons	67
5.2 Calcul des fréquences des phonons importants	69
5.2.1 LaOFeAs dans la phase tétragonale paramagnétique	69
5.2.2 LaOFeAs dans la phase orthorhombique magnétique	74
5.3 Étude du déplacement des bandes par les modes de vibrations	75
5.3.1 LaOFeAs dans la structure tétragonale paramagnétique	75
5.4 Le futur du projet	79
CHAPITRE 6 : CONCLUSION	81
BIBLIOGRAPHIE	87

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Coordonnées des atomes en structure tétragonale	4
1.II	Coordonnées des atomes en structure orthorhombique	5
1.III	Revue de la littérature concernant les calculs DFT sur le LaOFeAs	8
3.I	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique relaxé avec la fonctionnelle PBE de la DFT	25
3.II	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA de la DFT	26
3.III	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle PBE	27
3.IV	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA	27
3.V	Énergie de stabilisation de différentes structures du LaOFeAs en PBE.	29
3.VI	Énergie de stabilisation de différentes structures du LaOFeAs en LDA.	29
3.VII	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA+U	31
3.VIII	Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA+U	31
3.IX	Énergie de stabilisation de différentes structures cristallines et électroniques en PBE+U	33
3.X	Énergie de stabilisation de différentes structures cristallines et électroniques en LDA+U	33
5.I	Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique.	63
5.II	Décomposition des modes normaux de vibrations en structure orthorhombique AFM2	64

5.III	Décomposition des modes normaux de vibrations en structure orthorhombique AFM2	64
6.I	Écarts sur les propriétés structurales du LaOFeAs paramagnétique	81
6.II	Écart sur les propriétés structurales du LaOFeAs magnétique	82
6.III	Aimantation par atome de fer pour différentes structures et fonctionnelles	82

LISTE DES FIGURES

1.1	Évolution de la température critique en fonction du temps	2
1.2	Structure du LaOFeAs	4
1.3	Ordres magnétiques possibles pour l'état fondamental du LaOFeAs	6
1.4	Structure paramagnétique du $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$	7
1.5	Diagramme de phase du $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ en fonction du dopage en fluor et de la température	8
1.6	Énergie totale par cellule magnétique pour le LaOFeAs en fonction du moment magnétique	11
4.1	Structure de bandes du LaOFeAs non magnétique calculée avec la PBE	36
4.2	Zone de Brillouin de la structure tétragonale	36
4.3	Partie réelle des fonctions d'onde associées aux cylindres autour de Γ	37
4.4	Partie réelle de la fonction d'onde associée à la bande un peu plus basse que les précédentes	38
4.5	Structure de bandes du LaOFeAs non-magnétique calculée avec la LDA	39
4.6	Densité d'états pour le LaOFeAs paramagnétique en structure tétragonale	40
4.7	Densité d'états du LaOFeAs paramagnétique selon les atomes et les orbitales	41
4.8	Surface de Fermi du LaOFeAs paramagnétique dans la structure tétragonale avec la fonctionnelle LDA	42
4.9	Surface de Fermi du LaOFeAs paramagnétique dans la structure tétragonale avec la fonctionnelle PBE	43
4.10	Facteur de nesting du LaOFeAs paramagnétique calculé avec la fonctionnelle PBE	47

4.11	Zone de Brillouin de la structure orthorhombique et points spéciaux	48
4.12	Structure de bandes du LaOFeAs magnétique calculée avec la PBE	49
4.13	Structure de bandes du LaOFeAs magnétique calculée avec la LDA	50
4.14	Densité d'états du LaOFeAs magnétique calculée avec la PBE . .	51
4.15	Surface de Fermi du LaOFeAs magnétique calculée avec la PBE.	52
4.16	Surface de Fermi du LaOFeAs magnétique calculée avec la LDA.	53
4.17	Structure de bandes calculée avec la LDA+U	54
4.18	Structure de bandes calculée avec la LDA+U	55
4.19	Structure de bandes calculée avec la LDA+U après suppression du magnétisme	56
4.20	Densité d'états du LaOFeAs calculée avec la fonctionnelle PBE+U	57
4.21	Decomposition de la densité d'états du LaOFeAs magnétique . .	58
4.22	Densité d'états du LaOFeAs magnétique calculée avec la LDA+U	59
4.23	Surface de Fermi du LaOFeAs calculée avec la PBE+U	60
4.24	Surface de Fermi du LaOFeAs calculée avec la LDA+U	60
5.1	Forces sur chaque type d'atome lors d'un déplacement des atomes de fer selon le mode phononique B_{1g} du fer	70
5.2	Énergie totale du système en fonction du déplacement des atomes de fer selon le mode phononique B_{1g} du fer	71
5.3	Déplacements des bandes pour le mode B_{1g} du fer	76
5.4	Déplacements des bandes pour le mode B_{1g} du fer pour des déplacements plus petits	77
5.5	Déplacement des bandes pour le mode A_{1g} de l'arsenic pour des déplacements diagonaux.	79
5.6	Déplacement des bandes pour le mode A_{1g} du lanthane pour des déplacements diagonaux.	80

LISTE DES SIGLES

AMF	Around-Mean Field
DFPT	Density Functional Perturbation Theory
DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalized Gradient Approximation
Ha	Hartree, une unité d'énergie valant 27.211 eV
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
PAW	Projected-Augmented Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
SDW	Spin Density Wave
T_c	Température critique

N.B. La nomenclature anglaise est employée dans ce mémoire puisque cette dernière est standard dans le domaine.

Dédié à ma mère et à feu mon père

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le résultat des recherches que j'ai menées dans le groupe de Michel Côté durant mon passage à la maîtrise. Il va de soit que je dois tout d'abord remercier Michel Côté pour m'avoir pris sous son aile, pour m'avoir fait confiance, pour avoir été un directeur de recherche très présent, pour avoir toujours montré une très grande patience et pour avoir su utiliser les bons mots aux bons moments. J'ai beaucoup appris lors de mes discussions avec Michel et ses nombreux conseils ont été autant de guides pour faire avancer ma recherche. Michel est aussi un directeur de maîtrise extrêmement dévoué pour ses étudiants et pour le monde de la physique en général. Je le remercie donc pour tout cela. Les étudiants qui continuent avec lui ou ceux qui l'auront dans le futur seront des élèves choyés.

J'ai collaboré, dans ce groupe de recherche, avec plusieurs personnes. En premier lieu, je dois remercier Simon Blackburn qui a toujours su démontrer beaucoup de patience alors qu'il me donnait des explications sur la physique. Il a toujours été généreux de son temps lorsque venait le moment d'aider quelqu'un et c'était toujours fait avec une ardeur exceptionnelle. Je dois aussi faire remarquer son éthique au travail qui est contagieuse. Sa façon d'imposer le silence dans un local rempli de plusieurs autres étudiants va me manquer. Finalement, merci aussi pour ces conversations matinales à propos des vraies affaires. J'ai bien hâte de te revoir autour d'une bière. Ou deux. Faites maison ou pas !

Ensuite, je dois remercier Simon Pesant, aussi connu sous le titre de Chevalier de l'Ordre Équestre du Saint-Sépulcre de Jérusalem, qui a su m'épauler avec une infinie patience alors que je faisais mes premières armes dans le monde de la recherche. Sa connaissance de la physique et de l'oenologie m'ont permis d'entreprendre avec un pas plus certain ma maîtrise. Nous allons probablement nous retrouver autour d'une bière belge éventuellement. Du même coup, je dois remercier Bouboule, aussi connu sous le nom de Johnny, aussi connu sous le nom de Jonathan, d'avoir été si généreux de son temps et si gentil en général alors qu'il m'expliquait certains concepts.

Merci à mes collègues de bureau qui ont su m'endurer durant tout ce temps. Je pense

ici à Nicolas, Jason et Merlin. Ça me rend triste, aujourd'hui, de me rendre compte que je ne partagerai plus un bureau avec vous trois. Le temps suit inexorablement son cours et j'emporte avec moi les bons souvenirs que j'ai de ces moments passés avec vous. Nicolas, merci pour tes explications durant nos cours gradués. Merci aussi de m'avoir suivi dans mes farces (ou pour les avoir endurées si longtemps, c'est comme tu veux), de m'avoir fait rire aussi souvent et d'avoir été un bon ami durant tout ce temps. Ta personnalité éclatée dans mon bureau va me manquer. Jason, merci pour nos discussions parfois houleuses alors que nous nous battions sur un problème de physique. Merci d'avoir été un élément qui cherchait à calmer le jeu dans le bureau pour nous ramener au travail qui doit être fait. Merci d'avoir été un bon ami durant mon temps dans le milieu universitaire. Merci pour tous ces trajets en autobus alors que nous retournions à St-Jean. Merlin, merci pour ces multiples discussions sur la physique et sur la vie en général.

Merci à Noémie, ma petite amie depuis bientôt 8 ans qui m'a toujours encouragé durant toutes les étapes de mon parcours étudiant. Elle était la source d'énergie dont j'avais besoin durant mes épreuves les plus difficiles. À tout moment, elle était à mon écoute avec une infinie compréhension et était prête à m'encourager avec une grande ferveur. Elle a toujours été là à se soucier de mon bien-être en général. Merci pour tout.

Merci à ma mère pour tout son support et pour l'amour indéfectible qu'elle porte pour ses enfants. Merci à feu mon père qui a toujours su savoir quoi faire pour me remettre sur les rails de la réussite.

Merci à vous tous,

Ben, alias *Le voluptueux*

CHAPITRE 1

INTRODUCTION AUX PNICTURES DE FER

En 1986, le domaine de la supraconductivité, phase de la matière dans laquelle les électrons circulent sans résistance, a connu une avancée prodigieuse : c'est à ce moment-là que ce phénomène a été observé pour la première fois dans des composés possédant des plans de cuivre et d'oxygène, les cuprates. Ces matériaux se distinguent des matériaux supraconducteurs qui les précédaient par le fait qu'ils ont de hautes températures critiques (température sous laquelle la supraconductivité apparaît) et par le fait que la supraconductivité semble se faire avec un mécanisme non conventionnel. Le premier matériau de ce genre, le $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ (BLCO) possédait une température critique (T_c) avoisinant 30 K[1], ce qui surpassait les précédents matériaux supraconducteurs, dont le Nb_3Ge qui avait alors la plus haute température critique, soit 23 K. La découverte de la haute T_c du BLCO fut donc à l'origine de la phase exploratoire de la famille des cuprates. En effet, en modifiant les atomes autres que dans le plan de cuivre et d'oxygène, il est possible de créer de nouveaux matériaux de la même famille qui auront des propriétés différentes (et donc, une T_c différente). Un atome différent autour du plan permet de venir doper le plan de cuivre et d'oxygène ce qui modifie les propriétés électroniques du matériau.

Déjà, l'année suivante, avec un composé de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2, 3], il a été possible d'atteindre une température critique de l'ordre de 93 K, ce qui est particulièrement intéressant considérant que cette température est au-dessus de 77 K, la température de liquéfaction de l'azote liquide. Ceci rend la supraconductivité beaucoup plus accessible aux applications étant donné la facilité avec laquelle nous pouvons obtenir l'azote liquide. L'évolution de la température critique en fonction des années est illustrée à la figure 1. Nous voyons clairement sur cette image l'importance qu'a eue cette famille de matériaux sur la recherche en supraconductivité.

Puis, en février 2008 [5], la propriété de supraconduction est observée dans un matériau appartenant à une autre famille, le $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, pour un dopage en fluor valant

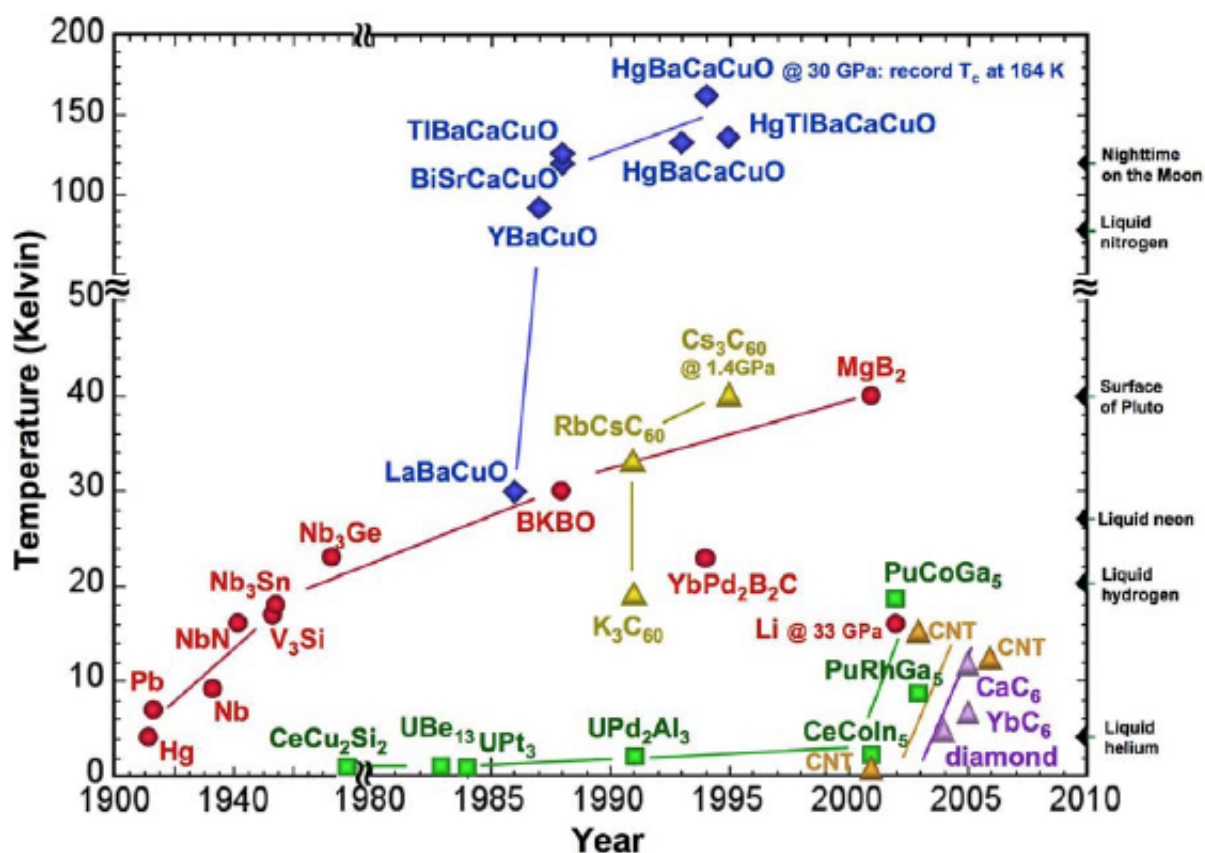


Figure 1.1 – Évolution de la température critique en fonction du temps. Cette courbe montre bien l'importance qu'à eu la découverte de la supraconductivité dans les cuprates (courbe bleue) sur la recherche dans le domaine[4].

entre $x=0.05$ et $x=0.12$. Ce matériau, le premier de la famille des pnictures de fer étudié dans le domaine de la supraconductivité, possède une température critique de 26 K lorsqu'il est dopé à une concentration de $x=0.11$. Cette étonnante découverte a engendré une littérature abondante en très peu de temps et de nouveaux composés à base de fer et d'arsenic ont été étudiés. À ce jour, le $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ est la pnicture de fer possédant la plus grande température critique, avec une T_c de 55 K [6] pour un dopage en fluor, x , de 0.1. Mentionnons aussi que, tout comme les cuprates possèdent des plans de cuivre et d'oxygène, les pnictures de fer, eux, possèdent des plans de fer et d'arsenic. Ceci en fait une classe de matériau particulièrement intéressante puisque ceux-ci possèdent de

hautes températures critiques tout en étant différent des cuprates.

Malgré l'apparente similarité entre les deux familles, par exemple les températures critiques relativement élevées et les plans contenant un élément de transition par lesquels se fait la supraconductivité, il importe de mentionner qu'il existe de très grandes différences entre elles. En effet, notons que les cuprates sont, à l'état fondamental, des isolants de Mott-Hubbard avec un ordre antiferromagnétique. De l'autre côté, les pnictures de fer sont des métaux ayant un ordre antiferromagnétique caractérisé par une onde de densité de spin. Dans ces deux familles règne un ordre antiferromagnétique : ceci pourrait indiquer un rôle du magnétisme dans le mécanisme de couplage des électrons dans la supraconductivité à haute température critique.

En effet, il nous reste toujours à déterminer quels mécanismes causent l'apparition de la supraconductivité dans ces deux familles. Compte tenu des ressemblances entre ces dernières, il se pourrait que la compréhension de l'apparition de la supraconductivité dans les pnictures de fer soit primordiale pour être capable d'expliquer ce phénomène dans les cuprates, ce qui constitue l'une des grandes interrogations scientifiques depuis les vingt dernières années. Bref, une étude approfondie de la structure électronique et de l'ordre magnétique est donc cruciale pour comprendre les mécanismes responsables de la supraconductivité dans ces familles sous dopages en électrons et en trous.

Nous savons déjà que, selon les méthodes de calculs présentement utilisées basées sur la DFT, tout porte à croire que le couplage électrons-phonons dans les cuprates est insuffisant, résultant en des températures critiques plus faibles que mesurées, mais il nous reste à le vérifier pour les pnictures de fer. Le but de la présente recherche est, par conséquent, d'arriver à reproduire le bon état fondamental du LaOFeAs afin de calculer quelques propriétés électroniques de ce matériau, telles que la structure de bandes, la densité d'états, le nesting à la surface de Fermi (que nous introduirons à la section 4.1.4.1) et le couplage électrons-phonons sous différentes conditions (matériau dopé ou non, en phase magnétique ou non). Tout ceci sera fait pour comprendre la structure électronique de ce matériau et pour pouvoir déterminer si le couplage électrons-phonons, qui a fait ses preuves avec les supraconducteurs conventionnels, pourrait expliquer la supraconductivité dans les matériaux à haute température critique.

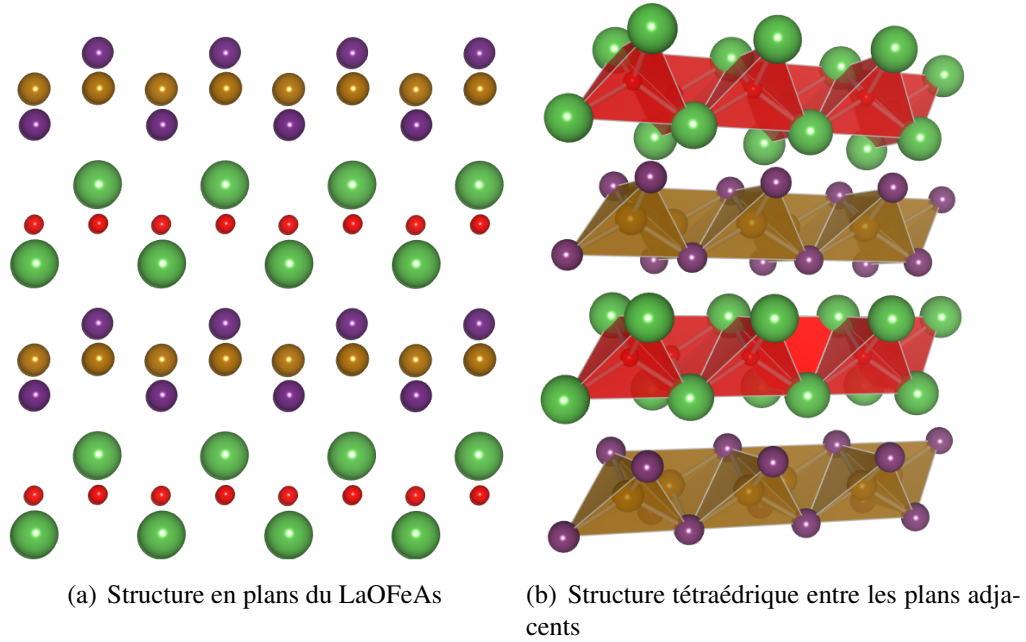


Figure 1.2 – Structure du LaOFeAs. Dans la première image, nous voyons bien la structure en plans du composé et, dans la deuxième, nous voyons l’arrangement tétraédrique entre les plans. Dans les deux cas, en rouge, nous avons les atomes d’oxygènes, en doré, les atomes de fer, en violet, les atomes d’arsenic et en vert, les atomes de lanthane

1.1 Cristallographie

Atome	Wickoff	Coordonnées réduites
O	2a	(0.75, 0.25, 0.00), (0.25, 0.75, 0.00)
Fe	2b	(0.75, 0.25, 0.50), (0.25, 0.75, 0.50)
As	2c	(0.25, 0.25, 0.6508(5)), (0.75, 0.75, 0.3492(5))
La	2c	(0.25, 0.25, 0.1416(4)), (0.75, 0.75, 0.8584(4))

Tableau 1.I – Coordonnées réduites des atomes en structure tétragonale [7] à la température ambiante avec les paramètres de maille $a = b = 4.0322(2)$ Å et $c = 8.7364(4)$ Å.

À température ambiante, le LaOFeAs est dans la structure tétragonale avec le groupe de symétrie $P4/nmm$ (groupe de symétrie $n^{\circ} 129$) ou D_{4h}^7 [5, 7–9] avec des paramètres de maille de $a = b = 4.0322(2)$ Å et $c = 8.7364(4)$ Å. Les positions en coordonnées réduites des 8 atomes de base sont données dans le tableau 1.I. De plus, une image de la structure en plan est représentée à la figure 1.2. À la figure 1.2(a) nous voyons la

Atome	Wickoff	Coordonnées réduites
O	4a	(0.25, 0.00, 0.00), (0.75, 0.00, 0.00), (0.75, 0.50, 0.00), (0.25, 0.50, 0.00)
Fe	4b	(0.25, 0.00, 0.50), (0.75, 0.00, 0.50) , (0.75, 0.50, 0.50), (0.25, 0.50, 0.50)
As	4g	(0.00, 0.25, 0.6505(5)), (0.00, 0.75, 0.3495(5)), (0.50, 0.75, 0.6505(5)), (0.50, 0.25, 0.3495(5))
La	4g	(0.00, 0.25, 0.1420(4)), (0.00, 0.75, 0.8580(4)), (0.50, 0.75, 0.1420(4)), (0.50, 0.25, 0.8580(4))

Tableau 1.II – Coordonnées réduites des atomes en structure orthorhombique ainsi que positions de Wickoff [7] à 2K avec les paramètres de maille $a = 5.7063(4)$ Å, $b = 5.6788(4)$ Å et $c = 8.7094(6)$ Å.

structure en plans du composé, le plan de fer étant entouré par deux plans d'arsenic et le plan d'oxygène étant entouré par deux plans de lanthane. Dans la figure 1.2(b), nous voyons qu'en fait chaque atome de fer est au centre d'un tétraèdre formé par des atomes d'arsenic et que chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre formé par des atomes de lanthane. Les tétraèdres formés par les atomes d'arsenic ne sont pas parfaits et dépendent de la distance entre le fer et l'arsenic, qui est une distance cruciale comme nous le verrons plus loin.

Il y a une transition de phase de la structure tétragonale à la structure orthorhombique ayant les symétries du groupe Cmm (n° 67) ou D_{2h}^3 lorsque la température descend en dessous de 155 K[5, 7, 8], puisque la phase d'onde de densité de spin (SDW) devient ainsi favorisée et brise la symétrie entre l'axe a et b . Nous avons alors des paramètres de maille $a = 5.7063(4)$ Å, $b = 5.6788(4)$ Å et $c = 8.7094(6)$ Å à 2 K. Les données concernant les positions réduites des atomes de cette structure se trouvent au tableau 1.II. Il est à noter que les paramètres de maille, a et b , sont plus longs parce que, dans un premier temps, la structure primitive de la cellule orthorhombique est doublée selon l'axe a ou b pour permettre l'ordre magnétique fondamental (voir la prochaine section) et que les vecteurs primitifs de la cellule orthorhombique sont tournés de 45 degrés par rapport à ceux de la cellule tétragonale. Il est important de noter que les liens entre les atomes de fer dans la structure orthorhombique ne sont plus tous équivalents et dépendent de la direction cristalline. En effet, l'ordre magnétique, dont nous discuterons plus loin, vient

briser la symétrie tétragonale du matériau.

1.2 Phases magnétiques

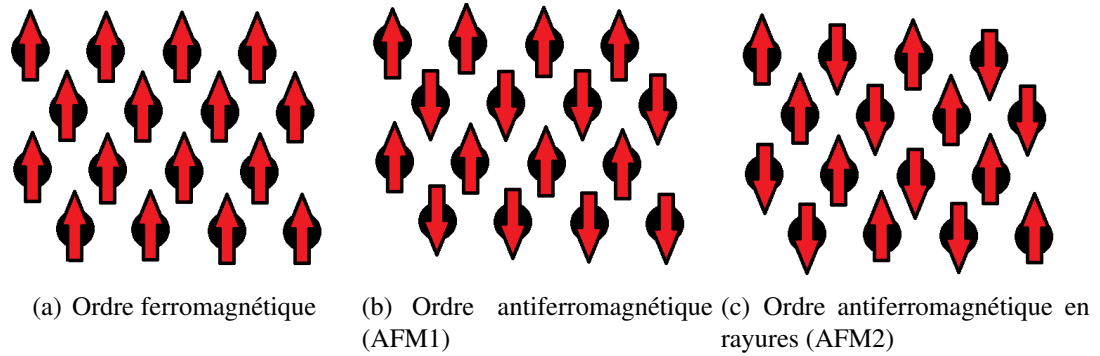


Figure 1.3 – Ordres magnétiques candidats pour décrire l'état fondamental du LaOFeAs, autre que la phase paramagnétique.

En 2010, il a été montré, par une expérience de diffraction de neutrons, que le LaOFeAs possède un très petit moment magnétique sous 137 K [7, 8]. Le moment magnétique croît au fur et à mesure que la température décroît, atteignant une valeur de $0.63(1) \mu_B$ par atome de fer à 2 K [7]. L'apparition du moment magnétique sur les atomes de fer provient du déséquilibre, causé par l'apparition de la SDW, entre les états occupés dotés d'un spin positif et ceux dotés d'un spin négatif. Un autre article [9] rapporte plutôt une aimantation de $0.8 \mu_B$ par atome de fer à 9.5 K pour du LaOFeAs monocristallin. Au début de la recherche sur les pnictures de fer, plusieurs types d'ordres magnétiques ont été postulés pour décrire l'état fondamental du LaOFeAs. Notamment, l'ordre paramagnétique (PM), l'ordre ferromagnétique (FM), l'ordre antiferromagnétique en échiquier (AFM1) et l'ordre antiferromagnétique en rayures (AFM2). Ces ordres sont tous illustrés à la figure 1.3, sauf la phase paramagnétique qui ne possède pas de moment magnétique. Il a été observé, par des expériences de diffusion de neutrons, que l'état magnétique dominant à basse température, dans la phase orthorhombique, est l'état d'antiferromagnétisme en rayures (traduction française de *stripes*) (AFM2) [7–9]. En parfait accord avec les résultats empiriques, les recherches théoriques utilisant la DFT, montrent aussi que,

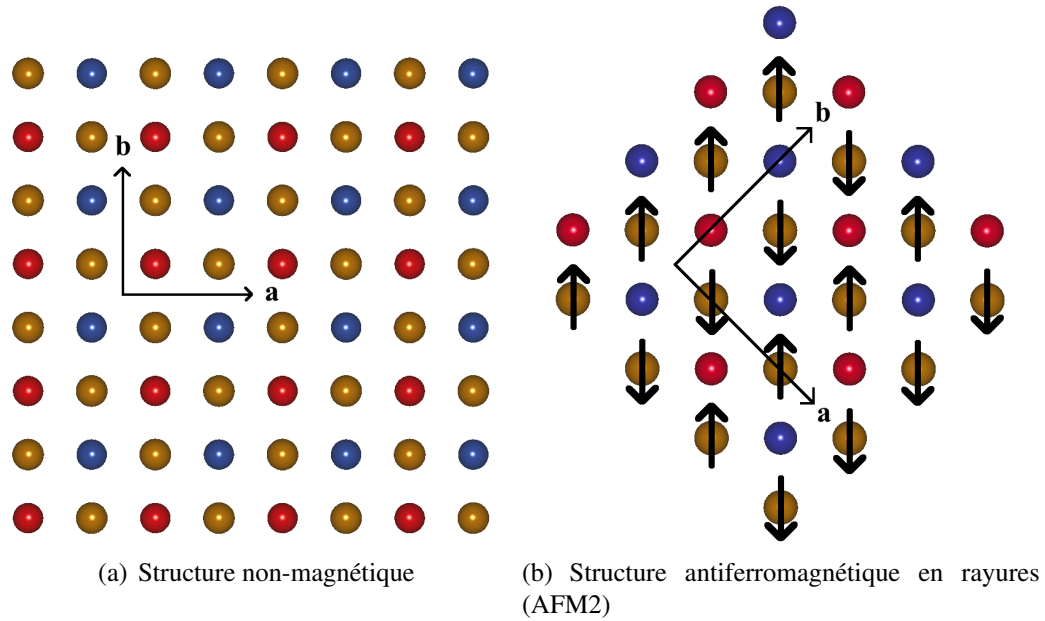


Figure 1.4 – Structure paramagnétique et magnétique du $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. En rouge, nous avons les atomes d'arsenic sur le plan supérieur, en bleu, les atomes d'arsenic sur le plan inférieur, et en doré, les atomes de fer. Les flèches sur les atomes de fer indiquent le sens du spin sur ces atomes. Les sens des vecteurs primitifs sont exprimés dans la direction des axes définis par a et b , les paramètres de maille. Dans la figure 1.4(a) nous n'avons aucun spin sur les atomes de fer et $a=b$. Dans la figure 1.4(b), nous avons un $a>b$ et un alignement en rayures des spins.

de tous ces ordres magnétiques, celui qui est le plus favorable en énergie est l'AFM2, l'ordre antiferromagnétique en rayures [11].

Il est aussi intéressant de constater que, dans le réseau orthorhombique et la phase magnétique AFM2 du LaOFeAs , les spins des atomes de fer situés sur l'axe plus court sont alignés parallèlement entre eux, et qu'ils sont alignés antiparallèlement sur l'axe allongé [7, 8, 11]. Nous pouvons maintenant combiner nos connaissances pour différencier les deux systèmes qui nous intéressent : le système paramagnétique dans la structure tétragonale et le système magnétique dans la structure orthorhombique. Nous pouvons voir les différences entre les deux systèmes dans la figure 1.4.

Comme nous l'avons précédemment vu, il y a donc plusieurs phases, tant au point de vue structural que magnétique, observées pour le LaOFeAs . Expérimentale-

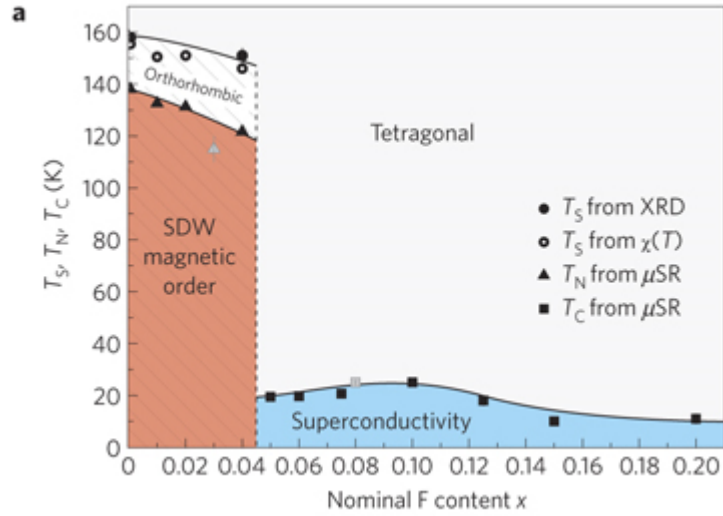


Figure 1.5 – Diagramme de phase du $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ en fonction du dopage en fluor et de la température (K) [10]

ment, donc, nous trouvons le diagramme de phase à la figure 1.5 pour le LaOFeAs qui se propose faire un résumé complet de ces phases en fonction de la température.

Par ailleurs, il est aussi important de constater que le LaOFeAs non dopé constitue un semi-métal, c'est-à-dire qu'il possède une faible densité d'états au niveau de Fermi, comme nous allons le voir plus tard.

1.3 Revue de la littérature sur les calculs DFT concernant le LaOFeAs

Auteurs	Fonct.	Pseudo	Relaxée	Ordre	M/Fe (μ_B)
Yildirim[11]	W-C-P	Non	Non	AFM2	0.87
Yildirim[11]	W-C-P	Non	Oui	AFM2	0.48
Mazin et al. [12]	PBE	Non	Non	AFM2	2.2
Mazin et al. [12]	LDA	Non	Non	AFM2	2.2
Mazin et al. [12]	PBE	Non	Oui	AFM2	1.8
Mazin et al. [12]	LDA	Non	Oui	AFM2	1.2
Cao et al. [13]	PBE	Oui	Oui	AFM1 *	2.3
Cricchio et al. [14]	LDA+U-AMF	Oui	Oui	AFM2	0.35

Tableau 1.III – Revue de la littérature concernant les calculs DFT sur le LaOFeAs concernant la structure magnétique du LaOFeAs . Voir texte principal pour une discussion.

Les diverses tentatives pour reproduire l'état fondamental expérimental par le biais de la DFT mènent cependant toutes vers un échec. En effet, comme mentionné auparavant, ce matériau est un métal faible dont l'aimantation du composé non dopé est de $0.63(1) \mu_B$ ou de $0.8 \mu_B$ par atome de fer. Or, les calculs faits par le biais de la DFT donnent des résultats couvrant un large spectre de valeurs tels que représentés au tableau 1.III. Dans ce tableau, la colonne nommée Fonct. indique quelle fonctionnelle a été utilisée par les auteurs de cet étude et dans la colonne Pseudo se retrouve l'information à savoir si ces études font appel à des codes utilisant des pseudopotentiels pour décrire les électrons de coeur ou si leur code est tous-électrons. Par ailleurs, la colonne intitulée Relaxée révèle si la structure du cristal a été relaxée ou non (déformation des paramètres de la cellule/des positions des atomes pour minimiser les forces calculées par le code). Finalement, dans la dernière colonne se retrouve le moment magnétique par atome de fer calculé par ces différents auteurs. Si les calculs s'entendent majoritairement pour dire que l'état AFM2 est favorisé, nous pouvons voir que les valeurs trouvées pour l'aimantation par ces articles sont très éparpillées. Nous y voyons une très grande sensibilité entre les fonctionnelles, les paramètres utilisés (relaxé ou non) et les codes en général (code tous-électrons et code utilisant les pseudopotentiels).

Il est important de remarquer que la valeur trouvée dans l'article de Yildirim [11] est très proche de celle donnée par l'expérimentation pour le système non relaxé. Cet auteur attribue aussi la déformation structurelle du LaOFeAs à l'ordre en rayures AFM2, puisque les autres phases magnétiques n'impliquaient, elles, aucune déformation structurale, en accord avec l'article de Chao Cao et coll.[13]. En effet, l'ordre magnétique AFM2 implique différentes occupations des orbitales d ce qui vient briser la symétrie tétragonale. De plus, il importe de mentionner que cet auteur trouve une énergie plus basse de 12 meV par cellule de 16 atomes pour la phase AFM2, dans la phase orthorhombique, par rapport à la même phase magnétique, mais dans le réseau tétragonal. Cette énergie correspond, par ailleurs, à une température de 140 K, ce qui est très proche de la température à laquelle se produit la déformation structurale.

Aussi, l'article de I.I. Mazin et de M.D. Johannes [12] mentionne que les résultats entre calculs DFT utilisant des pseudopotentiels pour les électrons de coeur donnent des

résultats différents entre eux en comparaison avec les codes tous-électrons (dans leur article, ils ne rapportent cependant que les résultats de ces derniers codes) qui coïncident bien. De plus, ils notent aussi que les propriétés magnétiques dépendent fortement de la position de l'arsenic par rapport au fer.

Des calculs utilisant la fonctionnelle PBE (une GGA) de la DFT [15] ont, par ailleurs, montré que le moment magnétique sur les atomes de fer dépend de manière anormalement forte de la position des atomes d'arsenic et que cette position possède un écart très grand (0.1 \AA) entre les calculs relaxés de la DFT et les valeurs expérimentales [15]. C'est un élément important à retenir pour les calculs qui viendront.

De surcroît, une étude employant la fonctionnelle LDA+U [14] (la LDA conventionnelle avec le terme de Hubbard, nous en reparlerons à la section 2.3) montre un moment magnétique de l'ordre de $0.35 \mu_B$ (qui était la valeur expérimentale trouvée en premier) pour un U de 2.75 eV et un J de 0.86 eV, ce qui se rapproche beaucoup des valeurs optimales trouvées avec DFT contrainte de $U=2.69 \text{ eV}$ et $J=0.79 \text{ eV}$ [16] qui seront employées plus tard dans nos calculs. La figure 1.6 montre comment évoluent les courbes d'énergie en fonction du moment magnétique pour différents U . Dans cet article, la méthode utilisée pour retirer les éléments calculés deux fois par l'ajout du terme de Hubbard est la méthode AMF. On se rend compte que, sans U , l'aimantation veut devenir très grande.

Ensuite, un article de Boeri et coll. [17] calcule le couplage électrons-phonons du LaOFeAs à l'aide de la DFPT (density functional perturbation theory) pour trouver une constante de couplage $\lambda = 0.21$ et une fréquence moyennée logarithmiquement $\omega_{ln} = 206 \text{ K}$. Ceci leur permet de trouver une T_c de 0.8 K avec la théorie de Migdal-Eliashberg, ce qui est très loin de la température critique véritable de 26 K. Cela dit, ils ont fait leur calcul pour le LaOFeAs dans une phase paramagnétique en justifiant ce choix par le fait que ce matériau doit être dopé pour devenir supraconducteur et que ce dopage vient supprimer le magnétisme dans le LaOFeAs. En effet, le composé non dopé est près d'une instabilité magnétique due à la présence d'un pic très prononcé dans la densité d'états. Le dopage en électrons éloigne le système de l'instabilité magnétique en réduisant la densité d'états au niveau de Fermi.

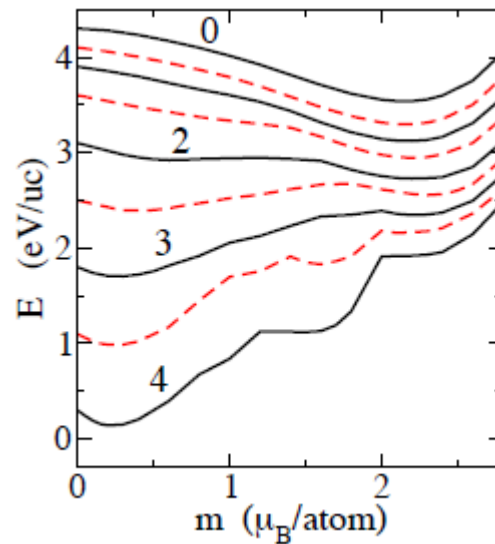


Figure 1.6 – Énergie totale par cellule magnétique (4 atomes de fer) pour le LaOFeAs en fonction du moment magnétique pour différents U allant de 0 à 4 eV.

Finalement, un article de Yndurain [18] montre que l'hypothèse utilisée par Boeri et coll. est fondamentalement erronée et que le moment magnétique sur l'atome de fer survit malgré le dopage et qu'un maximum de densité d'états au niveau de Fermi survient pour un dopage de $1/8$. Tout ceci vient augmenter dramatiquement la grandeur du couplage électrons-phonons d'environ (0.01 à 0.12), calculé avec la méthode des phonons gelés, pour le mode A_{1g} seulement, à Γ . Bref, ceci montre qu'il reste des calculs à faire avant de complètement prouver que le couplage électrons-phonons n'est pas le seul responsable de la supraconductivité. De plus, leurs calculs montrent qu'il y a une coexistence entre deux états antiferromagnétiques, l'un qui est colinéaire et l'autre qui est non-collinéaire, ce dernier étant favorisé par rapport au premier lorsque le dopage est assez grand (autour de $x=0.20$ dans le $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$).

Ces résultats montrent les difficultés de la DFT à reproduire l'état fondamental du LaOFeAs et le fait qu'elle est très sensible au choix de fonctionnelle et à celui des différents paramètres, tel qu'il est illustré au tableau 1.III. Pour la DFT, qui est censée être une théorie exacte pour calculer les propriétés à l'état fondamental des matériaux, il s'agit d'un échec. Comme le seul terme inexact dans la DFT est la fonctionnelle pour le terme d'échange-corrélation, il s'agit de regarder dans cette direction pour tenter de trouver ce

qui cloche. Il est possible de croire que cela est causé par le fait que l'état fondamental du LaOFeAs est engendré par une compétition entre plusieurs déterminants de Slater (il s'agit, d'ailleurs, d'un matériau où les électrons sont fortement corrélés). Or, la DFT englobe tous ces effets d'échange-corrélation en un seul déterminant de Slater. Tout repose donc sur la qualité de la fonctionnelle employée pour décrire l'échange-corrélation dans les calculs. Pour les cuprates, qui sont dans la même situation que le LaOFeAs, le déterminant de Slater calculé propose un état paramagnétique. Par la DFT+U, qui tend à favoriser l'aimantation, il est possible d'amener la DFT à trouver le bon état fondamental en ayant les bons paramètres ajustables U (terme d'Hubbard) et J (l'énergie d'interaction). Cependant, dans le cas du LaOFeAs, où la DFT trouve une aimantation beaucoup trop élevée, nous n'avons pas d'outils pour trouver le bon état fondamental.

Dans ce qui suit, nous allons calculer les propriétés du LaOFeAs sous différentes fonctionnelles (LDA, PBE, PBE+U, LDA+U) et sous différentes phases pour mieux le comprendre. Nous comptons aussi étudier le couplage électrons-phonons en utilisant la méthode des phonons gelés pour évaluer le rôle de cette constante dans la supraconductivité observée dans ce matériau.

CHAPITRE 2

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

La DFT (de l'anglais, *Density-functional theory*) est une théorie quantique permettant de calculer les propriétés d'un système en résolvant l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, défini par l'hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.1)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil particulièrement populaire dans le domaine de la matière condensée, puisqu'elle permet de calculer plusieurs propriétés particulièrement intéressantes des cristaux telles que la densité d'états et la structure de bandes. De plus, tout ceci demande un effort computationnel raisonnable en comparaison avec d'autres méthodes comme la méthode de Monte-Carlo quantique ou la CI (*Configuration Interaction*).

2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

À la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité se trouvent les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.1.1 Premier théorème d'Hohenberg et de Kohn

Ce premier théorème stipule que, pour tout système de particules interagissantes dans un potentiel externe V_{ext} , ce dernier potentiel est déterminé uniquement, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental, $n_0(\vec{r})$. Comme l'hamiltonien est complètement connu à partir du potentiel externe, ceci implique naturellement que la fonction d'onde à plusieurs corps est aussi déterminée uniquement à partir de la densité électronique. Donc, toutes les propriétés du système sont connues à partir de la densité électronique à l'état fondamental, $n_0(\vec{r})$.

Il est facile de démontrer ce théorème par la méthode de preuve par l'absurde. En effet, supposons que deux potentiels externes différents, V_{ext}^1 et V_{ext}^2 (qui diffèrent par plus qu'une constante) permettent de trouver la même densité à l'état fondamental, $n_0(\vec{r})$. Les deux potentiels externes mènent nécessairement à deux hamiltoniens différents, H^1 et H^2 , et donc, à deux fonctions d'ondes différentes pour l'état fondamental, Ψ^1 et Ψ^2 . Nous savons, de prime abord, que $E^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle$ et que $E^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle$. Comme Ψ^2 n'est pas la fonction d'onde correspondante à l'état fondamental de H^1 et que Ψ^1 n'est pas la fonction d'onde correspondant à l'état fondamental de H^2 alors, nous pouvons écrire, avec E^1 et E^2 , les énergies de l'état fondamental associées, respectivement, à H^1 et H^2 , que

$$E^1 < \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle, \quad (2.2a)$$

$$E^2 < \langle \Psi^1 | H^2 | \Psi^1 \rangle. \quad (2.2b)$$

Il est possible de réécrire les termes croisés comme

$$\langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle + \langle \Psi^2 | (H^1 - H^2) | \Psi^2 \rangle = E^2 + \langle \Psi^2 | (H^1 - H^2) | \Psi^2 \rangle, \quad (2.3a)$$

$$\langle \Psi^1 | H^2 | \Psi^1 \rangle = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle + \langle \Psi^1 | (H^2 - H^1) | \Psi^1 \rangle = E^1 + \langle \Psi^1 | (H^2 - H^1) | \Psi^1 \rangle. \quad (2.3b)$$

De surcroît, nous savons que $H^1 - H^2 = V_{ext}^1 - V_{ext}^2$ et que l'inverse est aussi vrai, étant donné que les opérateurs d'énergie potentielle et d'énergie cinétique sont universels. En substituant les équations 2.2a et 2.3a dans les équations 2.2b et 2.3b, nous obtenons

$$E^1 < E^2 + \int d^3r (V_{ext}^1(\vec{r}) - V_{ext}^2(\vec{r})) n_0(\vec{r}), \quad (2.4a)$$

$$E^2 < E^1 + \int d^3r (V_{ext}^2(\vec{r}) - V_{ext}^1(\vec{r})) n_0(\vec{r}). \quad (2.4b)$$

L'addition des deux équations 2.4a et 2.4b résulte en $E^1 + E^2 < E^2 + E^1$, ce qui est contradictoire. De ceci, nous pouvons conclure qu'effectivement, deux potentiels externes V_{ext} qui diffèrent par plus qu'une constante ne peuvent pas engendrer la même

densité à l'état fondamental (non-dégénéré) $n_0(\vec{r})$. Autrement dit, la densité à l'état fondamental détermine le potentiel externe à une constante près. Comme l'hamiltonien est complètement déterminé par la densité à l'état fondamental, $n_0(\vec{r})$, il s'ensuit que la fonction d'onde du système est aussi déterminée par la densité à l'état fondamental. Ainsi, toutes les propriétés du système sont complètement déterminées par la densité du système à l'état fondamental.

2.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et de Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et de Kohn se démontre tout aussi facilement. En effet, nous pouvons écrire

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II} \equiv F[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{II}, \quad (2.5)$$

où E_{II} correspond à l'interaction ion-ion. La fonctionnelle $F[n]$ définie dans la précédente équation doit nécessairement être universelle (c'est-à-dire qu'elle a la même forme peu importe le système) puisqu'elle est construite à partir de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle interne du système qui sont elles-mêmes fonctionnelles de la densité.

Supposons, maintenant, que nous avons un système possédant une densité à l'état fondamental $n^0(\vec{r})$ correspondant au potentiel externe V_{ext}^0 . Alors, l'énergie du système sera de

$$E^0 = E[n^0] = \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle. \quad (2.6)$$

Supposons maintenant une autre densité, n^1 correspondant à une autre fonction d'onde, Ψ^1 . Il s'ensuit que l'énergie reliée à cette fonction d'onde sera plus grande que notre énergie fondamentale. En effet,

$$E^0 = \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle < \langle \Psi^1 | H^0 | \Psi^1 \rangle = E^1. \quad (2.7)$$

Si nous connaissions la fonctionnelle universelle $F[n]$, nous pourrions minimiser l'énergie totale du système telle que représentée à l'équation 2.5 en faisant varier la densité du système $n(\vec{r})$.

Ainsi, une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n]$ en terme de la densité $n(\vec{r})$ peut être définie valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour un $V_{ext}(\vec{r})$ donné, l'énergie de l'état fondamental du système correspond au minimum de cette fonctionnelle et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental. Tout ceci provient, bien sûr, du principe variationnel.

2.1.3 Calculs spins-polarisés

Il est possible de généraliser les théorèmes de Hohenberg et de Kohn dans un système où les spins sont polarisés¹. Il suffit de définir la densité totale en un point comme étant la somme des densités des deux orientations de spins possibles, $n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})$ et de définir l'aimantation du système comme $m(\vec{r}) = \mu_0(n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r}))$ où μ_0 correspond au magnéton de Bohr, $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m_e c}$.

Avec cette nouvelle définition pour la densité électronique, le théorème de Hohenberg et de Kohn est toujours valide. L'état le plus favorable en énergie peut être déterminé avec la densité et l'aimantation. La densité $n(\vec{r})$ est tout simplement remplacée par la densité $n(\vec{r}, \sigma)$, avec $\sigma = \pm \frac{\hbar}{2}$ le spin électronique, qui contient les deux composantes de spin. Le théorème de Hohenberg et de Kohn pour la SDFT (*Spin Density-functional theory*) dit que la densité des spins up et down (dans notre notation, n_{\uparrow} et n_{\downarrow}) permet de trouver les propriétés du système. De plus, une fonctionnelle universelle de la densité, $n(\vec{r}, \sigma)$ peut être définie pour l'énergie du système,

$$E = E[n(\vec{r}), m(\vec{r})] = E[n(\vec{r}, \sigma)], \quad (2.8)$$

et la minimisation de l'énergie en fonction des deux composantes de la densité électronique permet de trouver l'énergie de l'état fondamental.

Cependant, s'il n'y a pas de champ externe appliqué pour favoriser l'un ou l'autre

¹Cette sous-section est largement inspirée de la thèse de doctorat de M. Simon Pesant [19].

des spins, nous avons une énergie de l'état fondamental dégénérée étant donné que l'inversion de n_{\uparrow} avec n_{\downarrow} est aussi un état fondamental. Ceci diffère considérablement de la version sans spin des théorèmes de Hohenberg et de Kohn, vus aux sous-sections précédentes.

2.2 Équations de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et de Kohn ne mentionnent pas comment trouver la densité de l'état fondamental. Ils ne font qu'affirmer qu'avec la densité correspondant à l'état fondamental, nous pouvons trouver les fonctions d'ondes du système et en dériver toutes les propriétés. Cependant, nous devons toujours résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons interagissant entre eux pour trouver cette densité. De plus, le terme d'énergie cinétique dans le calcul de la fonctionnelle d'énergie totale ne possède pas de fonctionnelle connue telle que $T = T[n]$ pour les systèmes interagissants. C'est ici que nous avons besoin de l'ansatz de Kohn-Sham.

Dans l'ansatz de Kohn-Sham, nous considérons que la densité exacte de l'état fondamental du système interagissant est représentée par la densité de l'état fondamental d'un système non-interagissant. L'énergie totale du système, dans le système de Kohn-Sham, devient

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hartree} + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.9)$$

avec $T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma}[n] | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma}[n] \rangle$ l'énergie cinétique du système non-interagissant où les fonctions d'ondes sont elles-mêmes fonctionnelles de la densité, E_{II} l'interaction ion-ion, $E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ l'énergie coulombienne entre les électrons et $E_{xc}[n]$ l'énergie d'échange-corrélation qui contient toutes les interactions d'échanges et de corrélations provenant des interactions à plusieurs corps. L'indice σ correspond au spin de l'électron considéré. L'énergie cinétique s'exprime toujours en fonction des fonctions d'ondes des orbitales mais, cette fois, ces fonctions d'ondes sont elles-mêmes fonctionnelles de la densité.

La solution au système auxiliaire de particules non-interagissantes de Kohn-Sham peut être perçu comme un problème de minimisation par rapport à la densité $n(\vec{r}, \sigma)$. En

minimisant l'équation de Schrödinger avec la contrainte de normalisation des fonctions d'ondes, en utilisant les multiplicateurs de Lagrange, nous trouvons :

$$\frac{1}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} \left(E_{KS} - \varepsilon_i \left(\int \psi_i^{\sigma}(\vec{r}') \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r}') dr' - 1 \right) \right) = 0 = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} - \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.10)$$

Si nous remplaçons l'équation 2.9 dans l'équation 2.10, nous trouvons

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

ce que nous pouvons, à l'aide de la règle de dérivées en chaînes, réécrire en utilisant la dépendance sur la densité des termes non-cinétiques

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} + \left(\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} \right) \frac{\delta n(\sigma, \vec{r})}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}(\vec{r})} = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.12)$$

L'équation 2.12 peut se réécrire aisément si nous utilisons quelques identités issues des dérivées appliquées aux fonctionnelles. L'application de $\frac{\delta}{\delta f(x)} (\int g[f] dx) = \frac{\delta g[f]}{\delta f(x)}$ sur le terme d'énergie cinétique nous permet de trouver que $\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i$. Son application sur $\frac{\delta n}{\delta \psi_i^{\sigma\dagger}}$ résulte en ψ_i . Ceci nous permet donc de réécrire l'équation 2.12 comme

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) + \left(\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} \right) \psi_i^{\sigma} = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Nous pouvons finalement regrouper le terme entre parenthèses à gauche de l'égalité, dans l'équation 2.13 par le potentiel de Kohn-Sham, V_{KS} , ce qui nous permettra de poser un Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\sigma, \vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\sigma, \vec{r})}, \quad (2.14a)$$

$$H_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.14b)$$

Ces définitions nous permettent d'écrire

$$H_{KS}^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Les équations 2.14a, 2.14b et 2.15 forment ce que l'on appelle les équations de Kohn-Sham qui se résolvent de manière auto-cohérentes. Ces équations dépendent de $E_{xc}[n]$ et la connaissance de cette fonctionnelle universelle pour l'énergie d'échange-corrélation nous permettrait de trouver la densité exacte de l'état fondamental. Cette fonctionnelle n'étant pas connue, nous ne pouvons qu'essayer de l'approximer. Plusieurs fonctionnelles existent pour pallier à ce problème. Par exemple, il y a la LDA (*Local Density Approximation*) dans laquelle les termes d'échange-corrélation sont ceux du système de particules non-interagissantes homogènes (gaz d'électrons libres). Nous avons aussi diverses GGA (*Generalized Gradient Approximation*) qui rajoutent des corrections reliées au gradient de la densité dans la LDA. La plus connue et la plus utilisée de ces fonctionnelles est la fonctionnelle PBE [20] que nous utiliserons avec la LDA dans les calculs qui suivront. Dans les systèmes organiques, la B3LYP, qui est basée sur divers paramètres ajustées sur l'expérience, est la fonctionnelle de choix.

2.3 Les fonctionnelles et pseudopotentiels utilisés

Dans les prochaines sections, nous mentionnerons un éventail de fonctionnelles employées dans nos calculs. En effet, certaines fonctionnelles sont plus adaptées que d'autres pour bien reproduire l'état fondamental de notre cristal. Pour commencer, nous emploierons deux fonctionnelles populaires dont nous venons de discuter à la sous-section précédente, la LDA et la PBE [20]. La LDA tend à vouloir délocaliser les électrons alors que la fonctionnelle PBE (qui est une GGA) permet de corriger en partie ce problème en rajoutant des termes incluant le gradient de la densité pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation, comme nous l'avons mentionné à la sous-section précédente. Pour augmenter les effets de corrélation en accroissant la localisation des électrons autour de certains ions, il est possible de rajouter un terme de Hubbard à la fonctionnelle pour certains états localisés, comme les états *d* et *f*. C'est ce qu'on appelle la DFT+U (lorsque

nous la couplons avec la LDA ou la PBE, nous obtenons respectivement la LDA+U et la PBE+U). Dans cette fonctionnelle, nous séparons nos orbitales en deux sous-systèmes : celles sur lesquelles nous voulons rajouter des effets de corrélation (orbitales d ou f) et les orbitales délocalisées (s et p), déjà bien décrites par la LDA ou la PBE. Cela dit, en rajoutant un terme de Hubbard sur les orbitales d ou f , nous rajoutons de l'interaction coulombienne qui, en principe, est déjà prise en compte par la fonctionnelle de base. C'est pourquoi nous devons retirer un terme de double-comptage, E_{dc} , lorsque nous utilisons la DFT+U, sans quoi l'énergie coulombienne serait beaucoup trop élevée à cause du terme de Hubbard. Deux méthodes sont couramment utilisées en DFT pour retirer ce terme de double-comptage, les méthodes FLL [21] et AMF [22].

La DFT+U ajoute cependant deux paramètres libres dans nos calculs qui étaient *ab initio* avant l'introduction de ces paramètres. En effet, nous devons définir un paramètre U qui définit la force de l'interaction coulombienne que nous voulons traiter via le terme de Hubbard et un paramètre J qui définit un terme d'interaction d'échange entre les électrons du sous-système.

Le logiciel utilisé, dont nous discuterons bientôt, nécessite l'utilisation des pseudopotentiels basés sur l'approche *Projected Augmented Wave* (PAW)[23] pour la DFT+U. Avec cette approche, les fonctions d'onde à l'intérieur d'un certain rayon atomique prédéterminé sont reconstruites à l'aide de projecteurs et des pseudofonctions d'onde obtenues afin de reproduire les fonctions d'onde tous-électrons. Ceci permet un meilleur traitement des fonctions d'onde près des noyaux atomiques, ce qui est le cas des orbitales d et f pour lesquelles la plus grande partie de leur densité est près du noyau.

2.4 Détails numériques de nos calculs

Tous ces calculs ont été réalisés avec le logiciel source libre ABINIT, développé à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve, qui est un code DFT utilisant le formalisme des pseudopotentiels pour la description des électrons de coeur. Les autres électrons sont décrits, dans ABINIT, par des ondes planes. Tous ces calculs utilisent les pseudopotentiels PAW [23]. La DFT emploie une approche variationnelle pour trouver

le minimum d'énergie, comme nous l'avons mentionné précédemment : il converge vers la solution ayant un minimum d'énergie. Avoir une précision infinie sur l'état fondamental demanderait une infinité d'ondes planes ainsi qu'une grille de points-K non-discrète. Comme nous ne pouvons pas remplir ces conditions, il importe d'avoir une idée de notre niveau de convergence par rapport à l'énergie véritable de l'état fondamental. Ceci nous permet d'avoir une idée de la précision de nos résultats.

Une grille de Monkhorst-Pack [24] pour les points-K de $12 \times 12 \times 6$ a été employée pour la plupart de ces calculs, garantissant une énergie convergée à 0.02 mHa, par cellule primitive, pour la structure tétragonale (2 formule-unité) et à une énergie convergée identique par cellule primitive pour le système orthorhombique (la cellule primitive du système orthorhombique est deux fois plus grande que celle du système tétragonale, ce qui correspond à 4 formules-unité). Une telle convergence est typiquement considérée, dans le domaine des calculs DFT, comme étant très grande, ce qui indique que la grille de points-K utilisée est assez fine pour permettre une description précise de notre état fondamental. De surcroît, une énergie de coupure de 30 Ha pour les ondes planes a été utilisée, garantissant une convergence à 0.5 mHa par cellule primitive pour le système paramagnétique quant à ce paramètre. Pour le système orthorhombique, pour la même énergie de coupure, nous avons plutôt, pour une seule cellule (4 formules-unité), une convergence en énergie de 1 mHa (l'augmentation est causée par le moment magnétique qui varie). Une énergie de coupure pour les ondes planes de 60 Ha pour la description des états électroniques à l'intérieur des sphères PAW, autour des atomes a aussi été utilisée. Ce nombre accru d'ondes planes est nécessaire afin de bien décrire les ondulations des états électroniques près des noyaux des atomes. Ces valeurs pour la convergence de l'énergie de l'état fondamental selon l'énergie de coupure des ondes planes montre que la précision de nos calculs sera limitée par ce dernier paramètre.

Pour les calculs demandant une plus grande convergence sur nos paramètres, ce qui est nécessaire quand nous avons besoin d'une grande précision sur nos forces interatomiques, nous avons utilisé une grille beaucoup plus fine de $16 \times 16 \times 6$, une énergie de coupure pour les ondes planes de 60 Ha et une énergie de coupure à l'intérieur des sphères PAW de 120 Ha. Ces paramètres sont beaucoup mieux convergés que ceux décrits pré-

cédemment, même s'il nous est impossible de bien connaître le niveau de convergence, puisque qu'il nous faudrait alors faire des calculs beaucoup trop longs et coûteux pour le déterminer.

Lorsque nous relaxons la structure, pour minimiser les forces interatomiques, ce qui est essentiel dans l'optique de bien décrire l'état fondamental de notre système, nous demandons que la force maximale permise entre deux atomes soient plus petite que 1×10^{-5} Hartree/Bohr (8×10^{-13} N). Un tel paramètre, couplé à l'énergie de coupure et à la finesse de la grille de points-K dont nous avons discuté précédemment, nous permet d'avoir une précision, pour nos paramètres de mailles valide jusqu'au quatrième chiffre significatif pour les paramètres a et b , alors que nous sommes limités à 3 pour le paramètre c . Par cela, nous voulons dire que l'incertitude se retrouve uniquement, respectivement, sur le quatrième et le troisième chiffre significatif. Par exemple, pour le système paramagnétique (nous en reparlerons plus en détails à la prochaine section), nous trouvons une valeur pour les paramètres a et b de 4.041 ± 0.004 Å et de 8.73 ± 0.02 Å pour le paramètre de maille c . Nous nous limiterons donc à écrire ces paramètres dans les chapitres subséquents avec, respectivement, 3 et 2 chiffres significatifs, car seulement ces chiffres sont certains. Nous écrirons donc, respectivement, que $a = b = 4.04$ Å et $c = 8.7$ Å. La précision sur le paramètre c est moins grande parce que la liaison entre les plans, selon l'axe c , présente sans doute un caractère van der Waals, très sensible aux paramètres utilisés et mal décrit par ces fonctionnelles. Quant aux grandeurs de liens, nous avons des valeurs qui sont valides jusqu'au quatrième chiffre significatif. Par exemple, pour le lien fer-fer du système paramagnétique, nous trouvons une grandeur de lien de 2.857 ± 0.003 Å. Nous écrirons donc cette grandeur comme 2.86 Å.

Ces données sur la précision proviennent de calcul fait sur le système tétragonal, mais nous nous attendons à des erreurs du même ordre de grandeur pour le système orthorhombique. Nous n'avons donc pas fait le même exercice pour le système antiferromagnétique. Cela aurait été fort coûteux en ressources computationnelles. Toutefois, cela nous prive de savoir quelle précision nous pouvons avoir sur la valeur du moment magnétique sur le fer (puisque cette donnée est, bien entendu, inaccessible avec des calculs sur le système paramagnétique). Nous pouvons toutefois observer, en regardant la

convergence du moment magnétique au cours de la relaxation, une valeur très surestimée précise au cinquième chiffre significatif. Comme nous savons que cette méthode surestime la valeur du moment magnétique, nous nous contenterons de la donner à trois chiffres significatifs, ce qui nous semble être un ordre de grandeur très acceptable.

Pour les calculs demandant une plus grande convergence au niveau des forces, nous sommes descendus jusqu'à une valeur maximale de 1×10^{-6} Hartree/Bohr pour ces forces interatomiques.

CHAPITRE 3

LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DU LAOFEAS

Maintenant que nous avons discuté des données provenant de la littérature au chapitre 1 et que nous avons exposé les détails théoriques derrière notre démarche, nous pouvons nous permettre de nous étendre un peu sur le sujet de nos calculs en ce qui à trait aux propriétés structurales du LaOFeAs. Nous allons premièrement comparer nos résultats pour le LaOFeAs paramagnétique dans la structure tétragonale avant de passer au LaOFeAs dans la phase magnétique pour voir comment la phase magnétique vient modifier la structure de ce composé. Nous verrons ensuite comment la DFT+U, une extension de la DFT, peut venir modifier les paramètres structuraux.

3.1 LaOFeAs paramagnétique

Le LaOFeAs se cristallise dans la structure tétragonale non magnétique lorsqu'il est à haute température. De ce fait, nous avons fait relaxer notre matériau, sans permettre les degrés de liberté reliés au magnétisme sur les atomes de fer et avec comme point de départ la structure expérimentale tétragonale [5, 7], de manière à pouvoir comparer avec la littérature et pour mieux comprendre cette structure. Cette relaxation nous a aussi permis de calculer les propriétés électroniques du matériau que nous verrons au chapitre suivant.

Ainsi, à la fin de la relaxation (déplacements des positions atomiques et changements des grandeurs des paramètres de maille afin de minimiser les forces internes) en utilisant la fonctionnelle PBE de la DFT, nous avons une cellule unitaire ayant comme paramètres $a = b = 4.04 \text{ \AA}$ de même qu'un paramètre c de 8.7 \AA . Pour une discussion sur la précision de ces paramètres, voir la section 2.4 : ces précédentes valeurs ont seulement respectivement 3 chiffres significatifs et 2 chiffres significatifs, parce que c'est la précision attendue pour les paramètres utilisés. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de brisure de symétrie causée par la relaxation et que le groupe de symétrie est conservé dans le pro-

cessus de minimisation de l'énergie par la relaxation. Enfin, nous avons un écart relatif, par rapport aux positions expérimentales (de $a = b = 4.0322(2) \text{ \AA}$ et $c = 8.7364(4) \text{ \AA}$) respectivement de 0.2 % et de 1 %. Ces valeurs sont à l'intérieur des marges d'erreurs attendues par cette approche (nous considérons généralement dans les calculs DFT qu'une marge d'erreur de moins de 2 % est acceptable), surtout si on considère la faible erreur par rapport à l'expérience sur les paramètres a et b qui définissent le plan dans lequel la physique est la plus importante (il y a très peu de dispersion électronique selon l'axe z selon les structures de bandes illustrées au prochain chapitre).

Cependant, lorsque nous utilisons la fonctionnelle LDA au lieu de la fonctionnelle PBE, nous trouvons un $a = b = 3.96 \text{ \AA}$ de même qu'un paramètre $c = 8.4 \text{ \AA}$. Ces valeurs correspondent à une erreur de 2 % pour les paramètres a et b ainsi qu'à une erreur de 4 % sur le paramètre c . Ces erreurs par rapport aux données expérimentales sont acceptables, mais sont beaucoup moins bonnes que celles obtenues avec la fonctionnelle PBE. L'erreur sur le paramètre c est 2 fois trop grande par rapport à ce qu'elle devrait être.

Au tableau 3.I, nous pouvons voir au-delà de l'erreur sur les paramètres de maille et voir comment les grandeurs de liens ont évolué dans le matériau relaxé par rapport à l'expérience avec la fonctionnelle PBE. L'erreur est raisonnable sur chacun des liens ; bien qu'effectivement, la grandeur de l'erreur sur le lien de fer-arsenic, 3 %, est un peu élevée, il s'agit quand même déjà d'un petit lien, on parle ici d'une erreur minimale de 0.08 \AA sur la grandeur de ce lien. Comme nous l'avons vu dans la revue de littérature, l'aimantation sur les atomes de fer dépend de manière très forte de la position de l'arsenic. Ainsi, même si cette erreur paraît minime, elle est tout de même cruciale pour la suite des choses.

Tableau 3.I – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique relaxé avec la fonctionnelle PBE de la DFT

Liens	Distance exp.(Å)[7]	Distance calculée (Å)	Écart (%)
Fe-Fe	2.851	2.86	0.4
Fe-As	2.408	2.33	3
La-O	2.365	2.39	1

Tableau 3.II – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA de la DFT

Liens	Distance exp.(Å)[7]	Distance calculée (Å)	Écart (%)
Fe-Fe	2.851	2.80	2
Fe-As	2.408	2.28	5
La-O	2.365	2.35	0.8

Au tableau 3.II, nous pouvons observer les grandeurs des liens relaxés avec la fonctionnelle LDA. Les résultats sont beaucoup moins bons qu’avec la fonctionnelle PBE. Une erreur de 5 % est inacceptable avec la DFT et encore plus pour un lien aussi important pour ce matériau. De surcroît, il y a une augmentation de la taille de l’écart avec les valeurs expérimentales pour le lien fer-fer par rapport à la grandeur calculée avec la fonctionnelle PBE.

La PBE décrit donc beaucoup mieux les propriétés structurales du LaOFeAs paramagnétique (à haute température). Les écarts avec l’expérience de la DFT sont beaucoup plus petits avec la fonctionnelle PBE que la LDA.

3.2 LaOFeAs magnétique

3.2.1 Étude avec la DFT conventionnelle

3.2.1.1 Grandeur des liens

Les phases magnétiques du LaOFeAs demandent qu’on double la cellule tétragonale afin de pouvoir représenter l’ordre d’aimantation dans la cellule primitive. En effet, alors qu’il est techniquement possible de reproduire l’état paramagnétique, ferromagnétique ou antiferromagnétique (AFM1) avec une cellule unitaire normale, il faut une cellule unitaire doublée pour reproduire de l’antiferromagnétisme en rayures (AFM2), l’état fondamental déterminé à la fois expérimentalement et théoriquement par calculs DFT.

Il est à noter que les grandeurs expérimentales des liens pour la phase magnétique et sa contre-partie non magnétique sont différentes entre elles parce que, justement, l’interaction magnétique vient faire varier ces grandeurs de liens et que les données expérimentales sont prises à différentes températures : à 120 K pour la phase magnétique [25] et à

300 K pour la phase paramagnétique. De plus, les paramètres de maille a , b et c varient pour les mêmes raisons en plus d'avoir été tournés à 45 degrés et d'avoir été doublés selon une direction pour reproduire la phase AFM2, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1.

Nous utilisons, comme point de départ, de la structure orthorhombique telle que décrite par Nomura [25]. Ainsi, à la fin de la relaxation de la structure avec la fonctionnelle PBE, nous avons des paramètres de maille de $a = 5.78 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$ et $c = 8.7 \text{ \AA}$ avec les spins arrangés de manière à ce que les spins parallèles soient situés sur l'axe court et les spins antiparallèles, sur l'axe long, alors que nous avons, expérimentalement, des paramètres de maille de $a = 5.71043(3) \text{ \AA}$, $b = 5.68262(3) \text{ \AA}$ et $c = 8.71964(4) \text{ \AA}$ [25] pour des erreurs de 1 %, de 0.7 %, et pour l'axe c , de 0.2 %.

Avec la fonctionnelle LDA, nous trouvons plutôt des paramètres de maille de $a = 5.59 \text{ \AA}$, $b = 5.58 \text{ \AA}$ et $c = 8.4 \text{ \AA}$ avec les spins arrangés de manière à ce que les spins parallèles soient situés sur l'axe court et les spins antiparallèles, sur l'axe long. Nous avons donc des erreurs sur nos grandeurs de paramètres de maille, respectivement, de 2 %, 2 % et 3 %.

Tableau 3.III – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle PBE

Liens	Distance exp.(\AA)[25]	Distance calculé (\AA)	Écart (%)
Fe-Fe (1)	2.841	2.86	0.7
Fe-Fe (2)	2.855	2.89	1
Fe-As	2.408	2.38	1
La-O	2.363	2.39	1

Tableau 3.IV – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA

Liens	Distance exp.(\AA)[25]	Distance calculé (\AA)	Écart (%)
Fe-Fe (1)	2.841	2.79	2
Fe-Fe (2)	2.855	2.80	2
Fe-As	2.408	2.28	5
La-O	2.363	2.35	0.4

Au tableau 3.III se trouvent une comparaison entre les grandeurs des liens entre dif-

férents atomes rapprochés calculées avec la DFT et les mesures expérimentales [25] pour la fonctionnelle PBE de la DFT, et un au tableau 3.IV se trouvent les mêmes résultats, mais avec la fonctionnelle LDA.

Une rapide inspection du tableau 3.III, nous permet de constater que les grandeurs des liens entre les atomes de fer ne sont plus équivalentes dans toutes les directions comme c'était le cas dans le système paramagnétique. En effet, comme mentionné dans le tableau 3.III, nous avons deux grandeurs de liens différentes entre les atomes de fer selon la direction : dépendamment de l'axe selon lequel les atomes sont alignés entre eux (l'axe ferromagnétique), la grandeur du lien est de 2.86 \AA et, dans l'axe où les spins sont alignés antiparallèlement (l'axe antiferromagnétique), la grandeur de lien est de 2.89 \AA . Tout ceci provient d'une brisure de symétrie due à l'ordre magnétique. La valeur du moment magnétique, par atome de fer, est de $1.85 \mu_B$ avec cette fonctionnelle, ce qui est relativement loin de l'expérience (avec $0.8 \mu_B$ par atome de fer, dans le cristal monocristallin). De plus, nous pouvons voir que, s'il est vrai que la grandeur de l'erreur sur les liens fer-fer a augmenté par rapport à ce que nous avons pour le système paramagnétique, de manière très marginale, l'erreur sur la grandeur des liens fer-arsenic, elle, a beaucoup descendue. L'interaction entre le fer et l'arsenic est donc mieux décrite dans le LaOFeAs magnétique que dans le calcul non magnétique. Une erreur de 3 pm (pour une erreur de 1 %) est très acceptable étant donné le rôle déterminant joué par ce lien.

Dans le tableau 3.IV, nous voyons la même chose, mais cette fois avec la fonctionnelle LDA. Les erreurs sur les grandeurs des liens fer-fer sont beaucoup plus grandes que celles déterminées avec la fonctionnelle PBE. Toutefois, mentionnons qu'encore une fois, les liens fer-fer les plus petits sont toujours orientés selon l'axe ferromagnétique et les plus grands, selon l'axe antiferromagnétique, ce qui correspond bien à l'expérience. La grandeur de l'erreur sur les liens fer-arsenic, élément critique pour la structure électronique du LaOFeAs, est beaucoup plus grande qu'avec la PBE. De même, l'orthorhombicité de la structure est très faible, ce qui va de pair avec le moment magnétique de $0.251 \mu_B$, ce qui est très petit.

En regardant ces deux derniers tableaux, nous pouvons voir que la fonctionnelle PBE a une tendance à vouloir surestimer les grandeurs de liens entre les atomes alors que la

LDA, elle, a une tendance à vouloir sous-estimer la valeur de ces liens. De la même manière, la PBE surestime la valeur de l'aimantation sur chaque atome de fer alors que la LDA en trouve une minime. Pour l'aimantation, ce n'est pas surprenant étant donné la tendance connue de la LDA à vouloir délocaliser les électrons dans le cristal alors que la PBE amène des corrections selon le gradient de la densité pour venir "coller" les électrons un peu plus aux atomes, ce qui signifie que la LDA n'est pas favorable aux systèmes magnétiques contrairement à la PBE qui corrige ce problème de la LDA. La PBE se rapproche beaucoup plus de l'expérience que la LDA, au point de vue structural, lorsqu'on rajoute le magnétisme.

3.2.1.2 Énergie de stabilisation

Nous avons continué notre étude en regardant l'énergie de stabilisation de la phase AFM2 dans la structure orthorhombique. Dans tous les tableaux qui suivent, nous avons calculé l'énergie totale pour la phase AFM2 dans la structure orthorhombique et l'énergie de la structure dans la phase orthorhombique, mais paramagnétique (instable) et nous avons fait la différence avec la phase paramagnétique dans la structure tétragonale. Ceci nous permet donc de voir à quel point l'apparition de l'aimantation sur les atomes de fer permet une structure plus stable et à quel point la structure orthorhombique nécessite le magnétisme pour rester favorable. Le tableau 3.V nous permet de voir que la struc-

Tableau 3.V – Énergie de stabilisation, pour quatre formules de LaOFeAs, de différentes structures cristallines et électroniques par rapport à la structure paramagnétique tétragonale en PBE.

Structures	orthorhombique param.	orthorhombique magn. (AFM2)
$\Delta(\text{Energie})$ (meV)	145	-269

Tableau 3.VI – Énergie de stabilisation, pour quatre formules de LaOFeAs, de différentes structures cristallines et électroniques par rapport à la structure paramagnétique tétragonale en LDA.

Structures	orthorhombique param.	orthorhombique magn. (AFM2)
$\Delta(\text{Energie})$ (meV)	-1	-1

ture orthorhombique magnétique est beaucoup plus stable que la structure tétragonale paramagnétique, de l'ordre de 269 meV plus faible en énergie pour une cellule de 16 atomes (4 atomes de chaque élément du composé). Si on conserve la même structure, mais que nous forçons une aimantation nulle sur les atomes de fer en coupant le degré de liberté relié au magnétisme, alors la combinaison structure orthorhombique dans la phase AFM2 est plus élevée de 145 meV que la phase tétragonale paramagnétique. Le coût de la déformation structurale est donc de 145 meV pour quatre formules de LaO-FeAs. Rappelons que, pour ce calcul, l'aimantation est de $1.85 \mu_B$.

Nous pouvons voir que les différences d'énergie sont très petites en ce qui à trait à la LDA au tableau 3.VI, ce qui n'est pas très surprenant. En effet, l'aimantation sur les atomes de fer est très petite ($0.251 \mu_B$), comme il a été mentionné auparavant, et l'orthorhombicité est très faible (en d'autres mots, il y a une faible distorsion structurale), ce qui la rend très proche, en énergie, de la phase paramagnétique. En fait, il est impossible de tirer davantage d'informations de ces valeurs, puisque ces valeurs sont situées sous nos critères de convergence.

3.2.2 Étude avec la DFT+U

3.2.2.1 Grandeur des liens

La DFT+U, dont nous avons discuté précédemment à la section 2.3, est une extension de la DFT permettant de rajouter un terme de Hubbard, ce qui nous permet, jusqu'à un certain point, de pouvoir jouer sur l'aimantation des atomes. La DFT+U nécessite des paramètres pour les interactions U (terme de Hubbard) et J (terme d'échange). En utilisant les valeurs trouvées par la DFT contrainte tel que mentionné dans le précédent chapitre ($U=2.7$ eV et $J=0.79$ eV) [16], il devient possible d'obtenir quelque chose plus près de l'expérience, en ce qui à trait au moment magnétique.

Le tableau 3.VII nous permet de voir, pour une aimantation calculée de $1.11 \mu_B$ par atome de fer, les grandeurs des liens interatomiques trouvées avec la fonctionnelle PBE+U. Nous nous rendons vite compte que l'utilisation de cette fonctionnelle semble venir fausser les grandeurs des liens : en effet, l'erreur a presque doublé sur quasiment

Tableau 3.VII – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA+U

Liens	Distance exp.(Å)[25]	Distance calculé (Å)	Écart (%)
Fe-Fe (1)	2.841	2.86	0.7
Fe-Fe (2)	2.855	2.93	2
Fe-As	2.408	2.36	2
La-O	2.363	2.35	0.4

tous les liens, notamment sur le lien fer-arsenic et sur le lien fer-fer situé sur l'axe anti-ferromagnétique, car, en effet, l'axe antiferromagnétique passe par le lien fer-fer le plus grand et l'axe ferromagnétique, sur le plus petit. De surcroît, notons que nous trouvons des paramètres de maille valant 5.86 Å pour le paramètre a , 5.72 Å pour le paramètre b et 8.6 Å pour le paramètre c , ce qui est équivalent à des erreurs par rapport aux valeurs expérimentales, respectivement, de 3 %, 0.6 % et 2 %. La PBE+U tend à vouloir sur-estimer les grandeurs des paramètres de maille dans le plan du fer et à sous-estimer c . L'aimantation, comme mentionné plus haut, est cependant beaucoup plus proche de la valeur expérimentale que la valeur trouvée en PBE conventionnelle. Il s'agit donc d'un compromis entre une meilleure description des propriétés magnétiques contre une moins bonne description structurale du matériau.

Tableau 3.VIII – Grandeurs et écarts des liens atomiques pour le LaOFeAs magnétique relaxé avec la fonctionnelle LDA+U

Liens	Distance exp.(Å)[25]	Distance calculé (Å)	Écart (%)
Fe-Fe (1)	2.841	2.78	2
Fe-Fe (2)	2.855	2.83	1
Fe-As	2.408	2.30	5
La-O	2.363	2.35	0.4

Le tableau 3.VIII nous permet de constater que, cette fois, les liens fer-fer ont des grandeurs, entre eux, très différentes par rapport à la LDA conventionnelle, ce qui va de pair avec le moment magnétique qui est plus élevé : sa norme vaut maintenant $0.810 \mu_B$ par atome de fer contrairement au $0.251 \mu_B$ que nous avions. De plus, nous trouvons la même tendance que précédemment, avec la DFT conventionnelle, c'est-à-dire que ces liens sont plus petits selon l'axe ferromagnétique et plus grands selon l'axe anti-

ferromagnétique. Les grandeurs comme telles, pour ces liens, ont cependant un plus gros pourcentage d'écart avec l'expérience que ce nous trouvions avec la fonctionnelle PBE (tableau 3.III), même s'il y a une légère amélioration par rapport au calcul fait avec la LDA conventionnelle pour l'axe antiferromagnétique qui possède un petit écart de seulement 1 % avec l'expérience. Le lien fer et arsenic s'est amélioré très légèrement, par rapport au calcul utilisant la LDA conventionnelle, mais une erreur avoisinant les 5 % est toujours considérée énorme. Par ailleurs, nous trouvons des grandeurs de paramètres de maille de $a=5.66 \text{ \AA}$, $b=5.55 \text{ \AA}$ et $c=8.4 \text{ \AA}$, ce qui est équivalent à des erreurs de 0.8 %, 2 % et 4 %. La LDA+U, elle, sous-estime donc les grandeurs des paramètres de maille dans toutes les directions. Comme mentionné précédemment, ce moment magnétique de $0.810 \mu_B$ coïncide parfaitement avec la valeur expérimentale. Il s'agit donc d'un compromis entre une structure relaxée relativement mauvaise (en comparaison avec la PBE et la PBE+U), par rapport à l'expérience, et une description de la structure magnétique qui semble parfaite.

La DFT+U a donc eu l'effet escompté dans le cas de la LDA+U puisque celle-ci a augmenté la valeur de l'aimantation sur les atomes de fer. En rajoutant le terme de Hubbard dans l'Hamiltonien, nous avons rajouté un terme favorisant l'antiferromagnétisme. Dans le cas de la PBE+U, nous avons plutôt eu une baisse du moment magnétique par atome de fer, tel qu'il avait été observé précédemment [14].

Dans les deux cas, avec la DFT+U, nous trouvons une aimantation qui est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale ($0.8 \mu_B$) en utilisant les valeurs optimales trouvées par la DFT contrainte avec une aimantation de $1.11 \mu_B$ par atome de fer avec la PBE+U et une aimantation de $0.810 \mu_B$ par atome de fer avec la LDA+U. C'est cependant fait en sacrifiant de l'exactitude sur les paramètres expérimentaux dans le cas de la PBE+U, alors qu'on constate une légère amélioration dans le cas de la LDA+U qui reste quand même plus mauvaise que la PBE+U au niveau structural. La PBE conventionnelle continue à beaucoup mieux décrire les propriétés structurales du LaOFeAs, mais elle trouve quand même une aimantation de $1.85 \mu_B$, ce qui est très mauvais par rapport à l'expérience. La PBE+U offre donc un bon compromis entre une bonne aimantation et une bonne structure près de l'expérience.

3.2.2.2 Énergie de stabilisation

Tableau 3.IX – Énergie de stabilisation, pour 4 formules de LaOFeAs, de différentes structures cristallines et électroniques par rapport à la structure paramagnétique tétragonale en PBE+U.

Structures	orthorhombique param.	orthorhombique magn. (AFM2)
$\Delta(\text{Energie})$ (meV)	140	-3120

Nous voyons, au tableau 3.IX, les énergies de stabilisation du cristal en fonction de ses différentes phases pour la fonctionnelle PBE+U. Nous nous rendons compte que la phase AFM2 est beaucoup plus fortement stable dans cette situation, par rapport au LaOFeAs paramagnétique en phase tétragonale. Ensuite, cette différence énergétique est beaucoup plus grande qu'avec la PBE conventionnelle, passant de 269 meV à 3120 meV, pour quatre formules de LaOFeAs, pour la PBE+U. La PBE+U semble donc très fortement favoriser le magnétisme dans ce composé, ce qui est attendu étant donné la propension au magnétisme qu'amène le terme de Hubbard. De plus, la structure tétragonale est aussi favorisée lorsque nous supprimons les degrés de liberté associés au magnétisme. Ainsi, nos résultats sont cohérents avec nos attentes.

Tableau 3.X – Énergie de stabilisation, pour 4 formules de LaOFeAs, de différentes structures cristallines et électroniques par rapport à la structure paramagnétique tétragonale en LDA+U.

Structures	orthorhombique param.	orthorhombique magn. (AFM2)
$\Delta(\text{Energie})$ (meV)	60	-190

Avec la fonctionnelle LDA+U, nous avons regardé l'énergie de stabilisation du cristal en fonction de ses différentes phases, ce que nous pouvons observer au tableau 3.X. Nous y voyons que la structure orthorhombique magnétique est plus stable de 190 meV pour 4 formules de LaOFeAs par rapport à la structure tétragonale. De plus, en théorie, la structure orthorhombique sans moment magnétique ne devrait jamais être favorisée, ce qui est respecté puisqu'elle est 60 meV, pour quatre formules de LaOFeAs, moins favorable en énergie que la structure tétragonale paramagnétique. Les énergies en jeu sont beaucoup plus significatives ici que dans le cas de la LDA conventionnelle. L'état

fondamental, ici, est donc clair.

Dans les deux cas, la DFT+U vient, comme prévu, favoriser un état antiferromagnétique par rapport à une phase paramagnétique bien plus que dans les calculs faits avec la DFT conventionnelle. Ceci est normal, étant donné la propension à l'antiferromagnétisme amenée par le terme d'Hubbard qui tend à vouloir coller les électrons sur les atomes. Il n'y a donc aucune surprise ici.

CHAPITRE 4

LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU LAOFEAS

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés électroniques du LaOFeAs. En ce sens, nous calculerons plusieurs propriétés physiques du système paramagnétique et du système AFM2 telles que la densité d'états, la structure de bandes, la surface de Fermi, le nesting associé à la surface de Fermi de même que certaines isosurfaces de fonctions d'ondes pour pouvoir avoir une meilleure compréhension de ce matériau. De plus, nous allons calculer tous ces propriétés sous différentes fonctionnelles pour voir l'influence que peuvent avoir celles-ci sur la structure électronique.

4.1 LaOFeAs paramagnétique

4.1.1 Structure de bandes

Par la structure de bandes illustrée à la figure 4.1, nous nous rendons compte que le LaOFeAs paramagnétique en structure tétragonale est un métal grâce aux croisements des bandes avec le niveau de Fermi. Les points spéciaux de la structure de bandes sont définis dans le tableau de la figure 4.2, à côté d'une illustration de la zone de Brillouin du système paramagnétique. Nous voyons que les bandes au niveau de Fermi de Γ à Z sont assez plates, montrant qu'il y a très peu de dispersion sur l'axe z du LaOFeAs et que la physique intéressante du phénomène étudié se passe dans le plan $a - b$. De plus, nous pouvons voir, sur le chemin allant de Γ à X, deux bandes dégénérées à Γ qui croisent le niveau de Fermi, formant ainsi deux cylindres de tailles semblables dans la surface de Fermi. Nous pouvons aussi voir un autre cylindre se former à M avec une bande caractérisée par une grande pente et qui monte vers la bande de conduction. Nous avons donc deux cylindres autour de Γ et un autre autour de M. Nous allons revoir tout ça dans une sous-section subséquente.

Nous pouvons observer la fonction d'onde associée à chacune des bandes à un point-K spécifique en traçant l'isosurface pour une valeur spécifique de la fonction d'onde.

Structures de bandes PBE du LaOFeAs paramagnétique

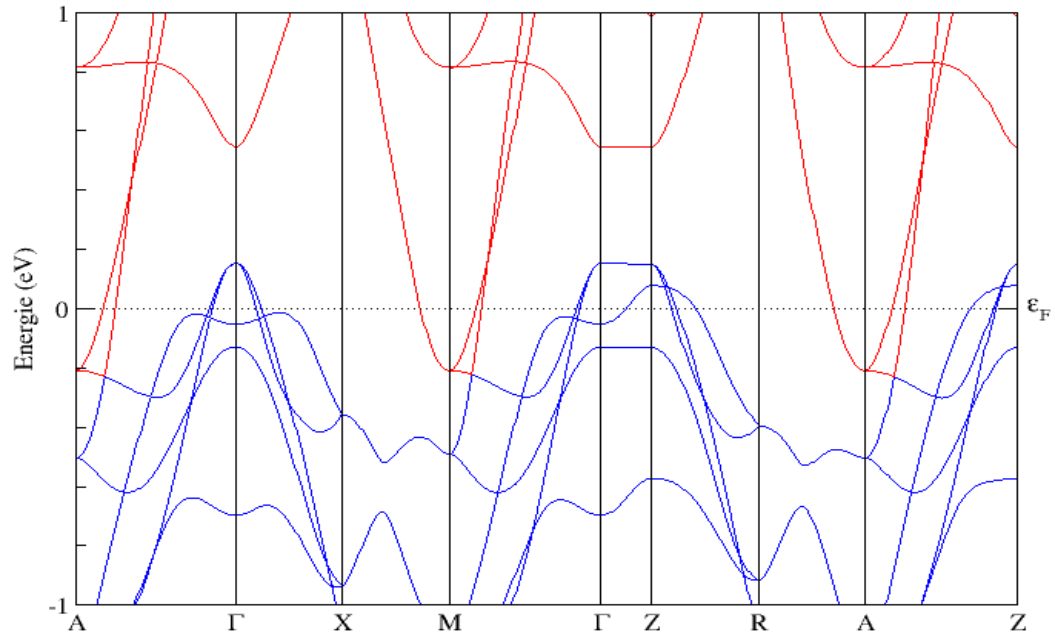


Figure 4.1 – Structure de bandes du LaOFeAs non-magnétique, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle PBE de la DFT.

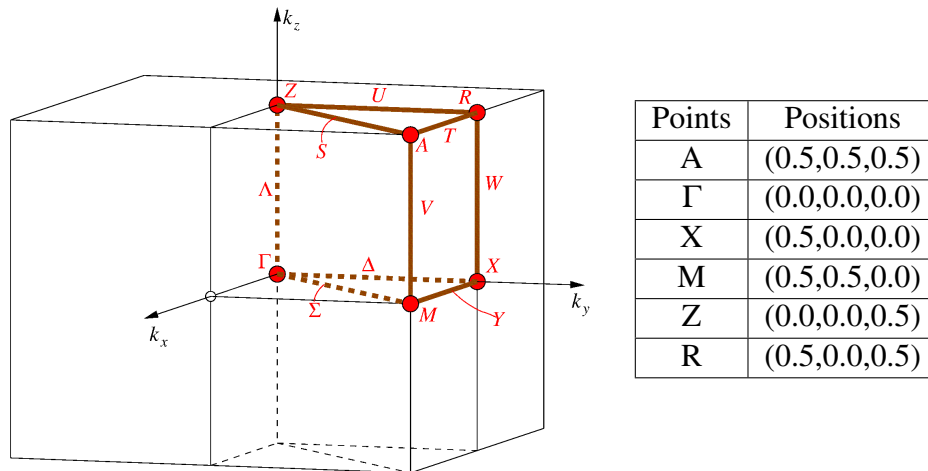
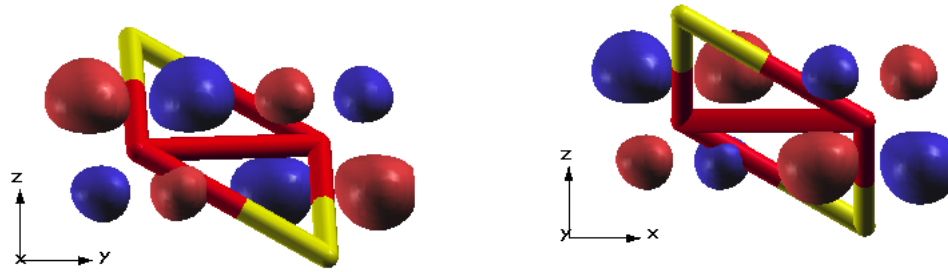


Figure 4.2 – Zone de Brillouin de la structure tétragonale du LaOFeAs avec les positions réduites des points critiques dans le tableau. L'image provient du serveur cristallographique Bilbao [26, 27].



(a) Partie réelle de la première fonction d'onde associée aux cylindres à Γ (b) Partie réelle de la deuxième fonction d'onde associée aux cylindres à Γ

Figure 4.3 – Partie réelle des fonctions d'onde associées aux cylindres autour de Γ en $\text{Bohr}^{-3/2}$. La partie en rouge correspond à l'isosurface positive tandis que la partie en bleu correspond à l'isosurface négative. Nous y voyons clairement une combinaison linéaire des orbitales d_{zx} et d_{zy} . Les intersections des tiges jaunes correspondent aux atomes d'arsenic alors que les intersections des tiges rouges correspondent aux atomes de fer.

C'est ce que nous observons à la figure 4.3 pour les deux bandes qui forment les cylindres autour de Γ .

Les deux bandes dégénérées à Γ qui viennent croiser le niveau de Fermi sont donc les orbitales d_{zx} et d_{zy} (une combinaison linéaire de ces deux états forment ces deux bandes) du fer – comme ces fonctions d'ondes sont tracées autour de l'atome de fer dans cette figure. Ces orbitales correspondent, lorsque nous utilisons la table de caractères reliée au groupe D_{4h} , le groupe de symétries du LaOFeAs paramagnétique, à une base pour les transformations E_g , seule transformation d'ordre 2 dans la table de caractères. Nous vérifierons, dans la prochaine section, qu'au niveau de Fermi, seules les orbitales d du fer ont une contribution non-négligeable à la densité d'états au niveau de Fermi. Une autre bande croise le niveau de Fermi, mais sans être à l'origine d'un cylindre. En effet, la bande juste un peu plus basse que les deux cylindres à Γ croise faiblement le niveau de Fermi. Nous pouvons l'observer à la figure 4.4. À cette bande correspond l'orbitale d_{z^2} .

Par ailleurs, à la figure 4.5 se trouve la structure de bandes paramagnétique du LaOFeAs, mais calculée cette fois-ci avec la fonctionnelle LDA. Nous n'y voyons pas vraiment de différences notables entre ces deux structures électroniques. Les même bandes

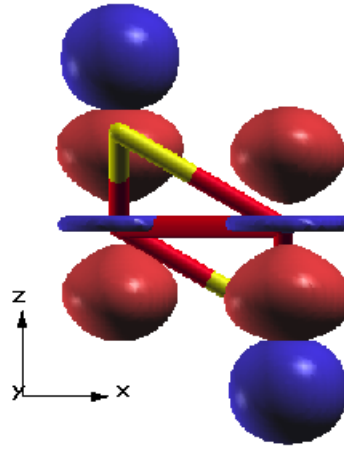


Figure 4.4 – Partie réelle de la fonction d’onde associée à la bande juste un peu plus basse en énergie que les deux cylindres. En rouge, nous voyons l’isosurface positive tandis qu’en bleu, nous avons l’isosurface négative. Les deux sphères bleues appartiennent à l’arsenic. Il s’agit de l’orbital d_{z^2} autour du fer. Les intersections des tiges jaunes correspondent aux atomes d’arsenic alors que les intersections des tiges rouges correspondent aux atomes de fer.

croisent le niveau de Fermi de la même manière, ce qui laisse entendre que toute l’analyse que nous avons fait pour la structure calculée en PBE tient pour celle calculée en LDA.

4.1.2 Densité d’états du LaOFeAs

À la figure 4.6 se trouve la densité d’états du LaOFeAs. Nous voyons déjà que le système est instable étant donné que le niveau de Fermi est situé dans une région où la pente est grande. En effet, la pente de la densité d’états est tellement grande à cet endroit qu’une erreur sur la position du niveau de Fermi (due au choix de la fonctionnelle ou à une erreur numérique simple, par exemple) implique une énorme différence sur la densité d’états à cet endroit. Ceci implique une incertitude sur la constante de couplage électrons-phonons puisque celle-ci dépend directement de la densité d’états au niveau de Fermi.

Nous pouvons pousser plus loin notre analyse en regardant la figure 4.7 qui montre

Structure de bandes LDA du LaOFeAs paramagnétique

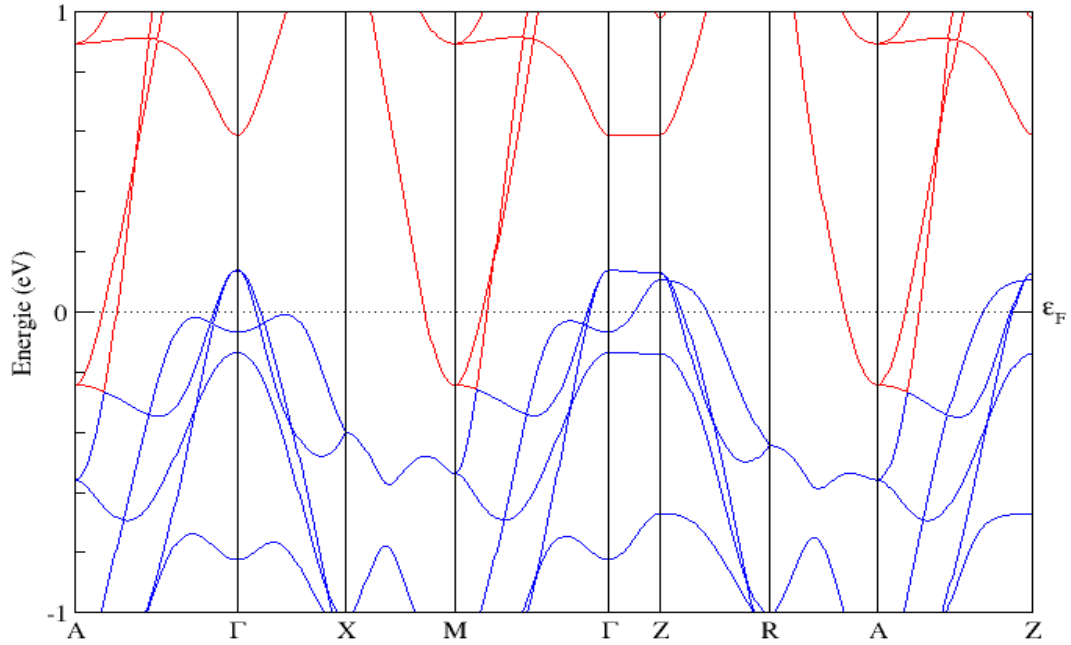


Figure 4.5 – Structure de bandes du LaOFeAs paramagnétique, dans la structure tétragonale, calculée avec la fonctionnelle LDA de la DFT.

une décomposition de la densité d'états selon le nombre quantique l . Nous nous rendons vite compte que la densité d'états au niveau de Fermi est grandement dominée par les électrons d du fer puisque les autres contributions au niveau de Fermi sont marginales en comparaison. Les bandes qui croisent le niveau de Fermi dans les structures de bandes illustrées aux figures 4.1 et 4.5 sont donc les électrons d du fer, comme les résultats de la section précédente le suggéraient. La pente du pic où se situe le niveau de Fermi, dans la densité d'états décomposées pour le fer, est très grande, ce qui laisse entendre une instabilité dominée par le comportement des électrons d du fer.

4.1.3 Surface de Fermi

À la figure 4.8, nous voyons deux surfaces de Fermi tracées dans la cellule réciproque plutôt que dans la première zone de Brillouin (c'est-à-dire que Γ n'est plus au centre

Densité d'états PBE du LaOFeAs paramagnétique

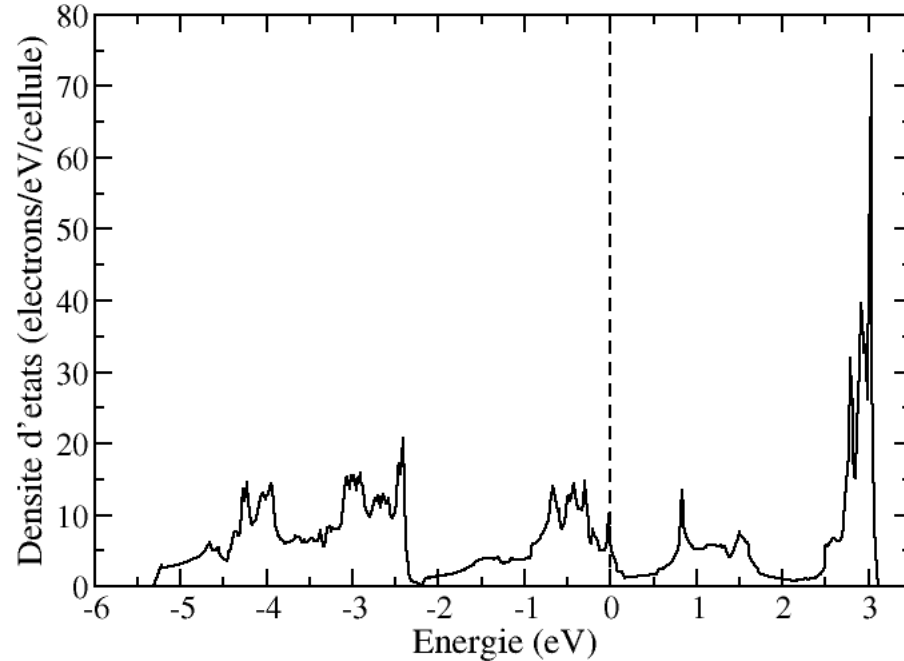
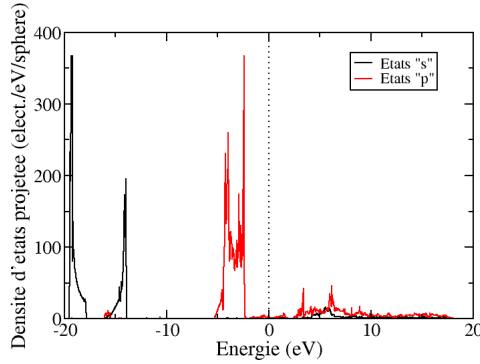


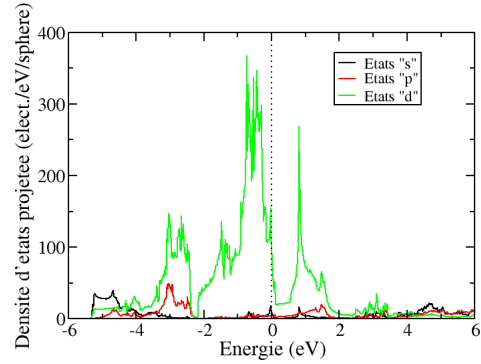
Figure 4.6 – Densité d'états pour le LaOFeAs paramagnétique en structure tétragonale. Les valeurs des énergies sont données par rapport au niveau de Fermi qui est marqué par la ligne pointillée noire.

et que la cellule est décalée d'un vecteur $(0.5, 0.5, 0.5)$ par rapport à un système où Γ serait au centre). La première provient de nos calculs alors que la seconde provient de la littérature, à des fins de comparaisons. Nous voyons bien évidemment qu'il s'agit de la même chose : deux cylindres se chevauchant en M (le point dans la première zone de Brillouin correspondant à $(0.5, 0.5, 0)$), ainsi que deux cylindres dans les quatre coins, en Γ , le point $(0, 0, 0)$ et Z, le point à $(0, 0, 0.5)$. Il s'agit donc bien d'un reflet tridimensionnel de la structure de bandes illustrée aux figures 4.1 et 4.5. Ces deux cylindres laissent présager la présence de nesting au niveau de Fermi, du cylindre à Γ à M , ce qui est un élément important pour faciliter la supraconductivité. Une présentation plus détaillée de la propriété de nesting sera explicitée à la prochaine sous-section.

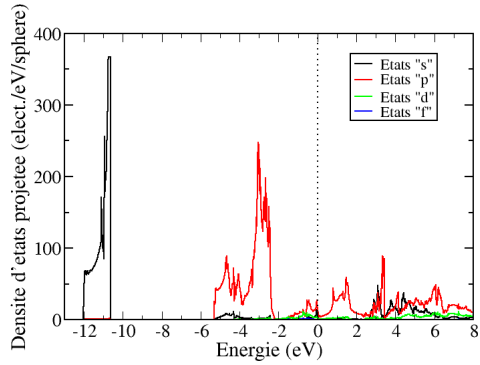
Nous pouvons aussi voir à quoi ressemble la surface de Fermi tracée avec la fonc-



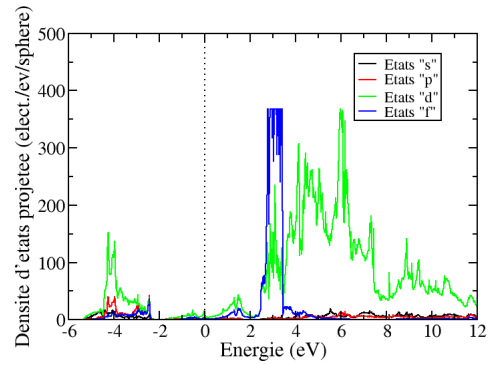
(a) Densité d'états de l'oxygène par orbitale



(b) Densité d'états du fer par orbitale



(c) Densité d'états de l'arsenic par orbitale



(d) Densité d'états du lanthane par orbitale

Figure 4.7 – Densité d'états projetée du LaOFeAs paramagnétique en phase AFM2 selon les atomes et les orbitales avec la fonctionnelle PBE. Ces grandeurs ne sont pas représentatives, car elles dépendent de la projection et de la grosseur des sphères autour des atomes.

tionnelle PBE de la DFT à la figure 4.9. Notons qu'elle ressemble beaucoup à la surface de Fermi calculée avec la fonctionnelle LDA (à la figure 4.8), lorsque nous considérons le système paramagnétique dans la structure tétragonale. Ce résultat était attendu étant donné l'allure des structures de bandes dans leur fonctionnelle respective : elles sont énormément similaires. Ceci indique qu'il y a très peu de différences, par rapport au choix de la fonctionnelle, quant à la structure électronique, dans la structure tétragonale paramagnétique, bien que la structure ne soit pas exactement pareille.

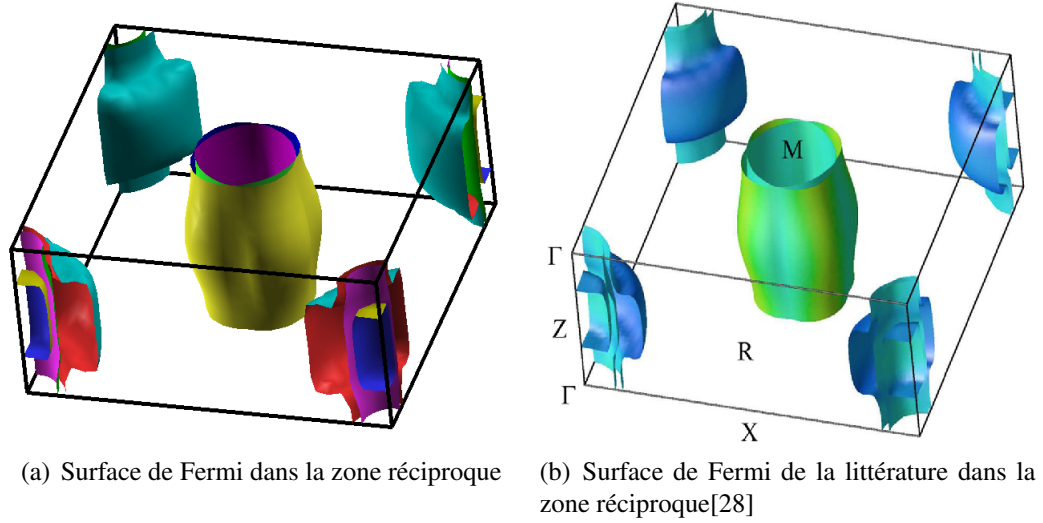


Figure 4.8 – Surfaces de Fermi du LaOFeAs non magnétique dans la structure tétragonale. Elles ont été calculées avec la fonctionnelle LDA de la DFT et sont tracées dans la cellule réciproque dans les deux cas. Il s’agit de notre calcul à la figure 4.8(a) alors que la figure 4.8(b) provient de la littérature scientifique [28].

4.1.4 Nesting

4.1.4.1 Introduction au nesting

Le nesting est une propriété particulièrement intéressante dans l’étude de la supraconductivité. La propriété de nesting est la capacité d’un vecteur \vec{q} , dans l’espace réciproque, d’envoyer un électron d’un état k à un autre état k' lorsque ceux-ci ont la même énergie. Lorsqu’un même vecteur permet de rejoindre une multitude de ces points, alors on dit que le nesting par ce vecteur \vec{q} est fort. Par exemple, une surface de Fermi formée de deux cylindres relativement commensurables sont indicatifs d’un fort nesting pour le vecteur \vec{q} unissant un point d’un des deux cylindres jusqu’au point homologue sur l’autre cylindre, puisqu’il va ensuite relier tous les points du premier cylindre à leur homologue du deuxième. En général, nous nous soucions de ce qui se passe au niveau de Fermi, et c’est pourquoi nous cherchons à mesurer cette propriété à cet endroit. En sens, un fort nesting implique une plus grande sensibilité aux perturbations du matériau. D’ailleurs, un fort nesting accompagne souvent la phase paramagnétique d’un matériau ayant comme état fondamental une phase d’onde de densité de spin (correspondant, dans

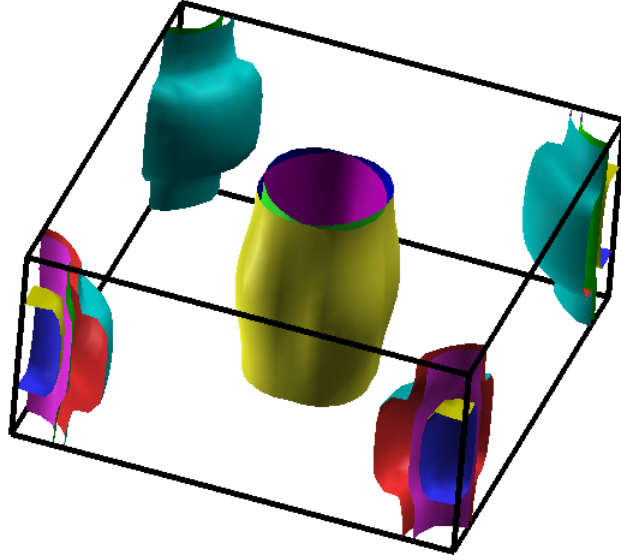


Figure 4.9 – Surface de Fermi du LaOFeAs non magnétique dans la structure tétragonale. Elle a été calculée avec la fonctionnelle PBE de la DFT.

ce cas-ci, à la phase AFM2).

Il nous est possible de calculer le facteur de nesting, en DFT, pour un système non-interagissant. En effet, partons d'une équation très générale pour la susceptibilité :

$$\chi(x, x', \omega) = - \sum_k \sum_{k'} (f_k - f_{k'}) \frac{\psi_k(x) \psi_k(x')^\dagger \psi_{k'}(x') \psi_{k'}(x)^\dagger}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \omega + i\eta (\text{sgn}(\epsilon_k - \epsilon_F) - \text{sgn}(\epsilon_{k'} - \epsilon_F))} \quad (4.1)$$

avec f , les fonctions de Fermi-Dirac et ϵ_F , l'énergie du niveau de Fermi. Ensuite, faisons la double transformée de Fourier sur l'équation 4.1, pour revenir dans l'espace réciproque :

$$\chi(\omega, q, q') = \frac{1}{2\pi} \sum_k \sum_{k'} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' A_{k,k'} e^{-iqx} \psi_k(x) \psi_k(x')^\dagger \psi_{k'}(x') \psi_{k'}(x)^\dagger e^{iq'x'} \quad (4.2)$$

avec $A_{k,k'} = \frac{f_k - f_{k'}}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \omega + i\eta (\text{sgn}(\epsilon_k - \epsilon_F) - \text{sgn}(\epsilon_{k'} - \epsilon_F))}$. Dans le formalisme de Dirac, nous pouvons réécrire l'équation 4.2 comme :

$$\chi(\omega, q, q') = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} A_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle \psi_{\vec{k}'}(x) | e^{-iqx} | \psi_{\vec{k}}(x) \rangle \langle \psi_{\vec{k}}(x') | e^{iq'x'} | \psi_{\vec{k}'}(x') \rangle. \quad (4.3)$$

Nous sommes intéressés à voir s'il y a une possibilité d'avoir du nesting dans l'espace réciproque, c'est-à-dire un transfert d'électrons d'un état \vec{k} vers un état $\vec{k} + \vec{q}$ grâce à un vecteur \vec{q} . Comme nous ne regardons que le potentiel d'avoir du nesting dans le système, supposons donc que les transformées de Fourier sont uniformément égales à l'unité (approximation des électrons n'interagissant pas entre eux). Ainsi, nous pouvons réécrire l'équation 4.3 en considérant que $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \frac{f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega - i\eta (\text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) - \text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_F))}. \quad (4.4)$$

Ensuite, séparons cette équation en sa partie réelle et imaginaire. Pour ce faire, nous allons utiliser l'identité de Dirac dans la limite où η (l'amortissement) tend vers 0 :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\vec{k}} \left(f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right) & \left(P \frac{1}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega} \right. \\ & \left. + i\pi \left(\text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) - \text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_F) \right) \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega) \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Regardons maintenant uniquement la partie imaginaire de cette équation. Il faut réaliser que $\left(\text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_F) - \text{sgn}(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_F) \right) = \left(-f(\epsilon_{\vec{k}}) + f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right)$. Nous obtenons, en prenant tout ça en considération :

$$\Im(\chi(\vec{q}, \omega)) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left(f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) \right)^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega). \quad (4.6)$$

Or, à partir d'ici, regardons ce qui se passe si nous divisons la susceptibilité par ω et que nous faisons tendre cette dernière variable vers 0. De plus, la fonction delta

de Dirac dans l'équation 4.6 implique nécessairement que $f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) = f(\varepsilon_{\vec{k}} - \omega)$. Ceci nous permet d'obtenir :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Im \left(\frac{\chi(\vec{q}, \omega)}{\omega} \right) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \frac{(f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}} - \omega))}{\omega} (f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \omega). \quad (4.7)$$

Il est possible d'utiliser, pour simplifier cette dernière équation, un artifice mathématique. En effet, puisque ω tend maintenant vers 0, nous pouvons en faire ressortir la notion de dérivée. Nous pouvons donc affirmer que

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{f(\varepsilon_{\vec{k}} + \omega) - f(\varepsilon_{\vec{k}})}{\omega} = \left. \frac{df(\varepsilon_{\vec{k}})}{d\varepsilon_{\vec{k}}} \right|_{\varepsilon_{\vec{k}}} = \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F) \quad (4.8)$$

puisque la fonction de Fermi-Dirac se comporte de la même manière qu'une fonction de Heavyside (*Step function*) et que la dérivée d'une fonction de Heavyside est une fonction delta de Dirac. L'équation 4.7 devient :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Im \left(\frac{\chi(\vec{q}, \omega)}{\omega} \right) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F) (f(\varepsilon_{\vec{k}}) - f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}})) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}). \quad (4.9)$$

Enfin, pour le terme avec les fonctions de Fermi-Dirac, il faut comprendre que ce terme peut-être nul si les deux états sont occupés ou inoccupés en même temps, et qu'il va valoir 1 ou -1 dépendamment de quel état est occupé ou inoccupé. Ainsi, comme nous avons dit que $f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) = f(\varepsilon_{\vec{k}} - \omega)$, alors dépendamment de la valeur de ω (si elle tend positivement ou négativement vers 0), ce terme vaudra 1 ou -1. Si nous prenons la limite où $\omega = 0^+$, alors ce terme vaudra -1 (car $f(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}) = 1$) et vice-versa pour la limite $\omega = 0^-$. C'est donc dire que, comme nous joignons deux états de même énergie situés sur la surface de Fermi, le signe de la fonction de nesting est indéterminée et que seule l'amplitude possède un sens physique. De plus, comme la première fonction delta de Dirac implique que $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_F$, alors ceci nécessite, pour la deuxième fonction delta de Dirac, que $\varepsilon_F = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}$, ou, autrement dit, que $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} = \varepsilon_F$. En d'autres mots, à la fin, nous

obtenons :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Im \left(\frac{\chi(\vec{q}, \omega)}{\omega} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_F) \quad (4.10)$$

ce qui est l'expression consacrée pour le facteur de nesting [29]. De plus, puisque nous savons que la permittivité du milieu est reliée à la susceptibilité [30] :

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \quad (4.11)$$

alors nous pouvons tirer la conclusion que

$$\Im(\varepsilon(\vec{q})) = -\Im \left(\frac{4\pi}{q^2} \chi(\vec{q}) \right) = -\frac{4\pi}{q^2} \pi \sum_{\vec{k}} \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \varepsilon_F) \quad (4.12)$$

c'est-à-dire qu'un fort nesting à la surface de Fermi, qui est défini par la capacité, pour un vecteur \vec{q} donné, à relier une multitude de points ensemble sur la surface de Fermi, implique une forte amplitude imaginaire à la constante diélectrique. Ceci est un signe que le système est instable et que les électrons ont une grande volatilité dans l'espace réciproque pour un vecteur donné \vec{q} . En effet, les régions possédant une forte amplitude de $\Im(\varepsilon)$ sont aussi des régions d'absorption résonantes [31].

Il est possible de calculer le facteur de nesting pour un vecteur \vec{q} puisqu'un calcul DFT renvoie, pour chaque point-K de notre grille, une liste des valeurs propres (autant de valeurs propres que nous avons de bandes). À partir de cette information, nous pouvons calculer le facteur de nesting pour un vecteur \vec{q} , $n(\vec{q})$ comme :

$$n(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}} \sum_i \sum_j \delta(\varepsilon_{\vec{k},i} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},j} - \varepsilon_F) \quad (4.13)$$

avec les indices i et j correspondant aux bandes. Il est cependant pratiquement impossible d'avoir deux fois exactement la même énergie sur deux points-K différents, notamment à cause de la précision numérique et à cause de la grille discrète et discontinue. De ce fait, $n(\vec{q})$ serait toujours nul par la définition même des fonctions delta de

Dirac. Ainsi, nous modélisons plutôt ces dernières par des gaussiennes ayant une faible largeur à mi-hauteur (de l'ordre de 50 meV) et centrées sur le niveau de Fermi. Ceci nous permet donc d'attribuer un poids à chacune des bandes de tous les points-K relativement à la proximité au niveau de Fermi et ce sont ces poids que nous multiplions.

4.1.4.2 Calcul du nesting

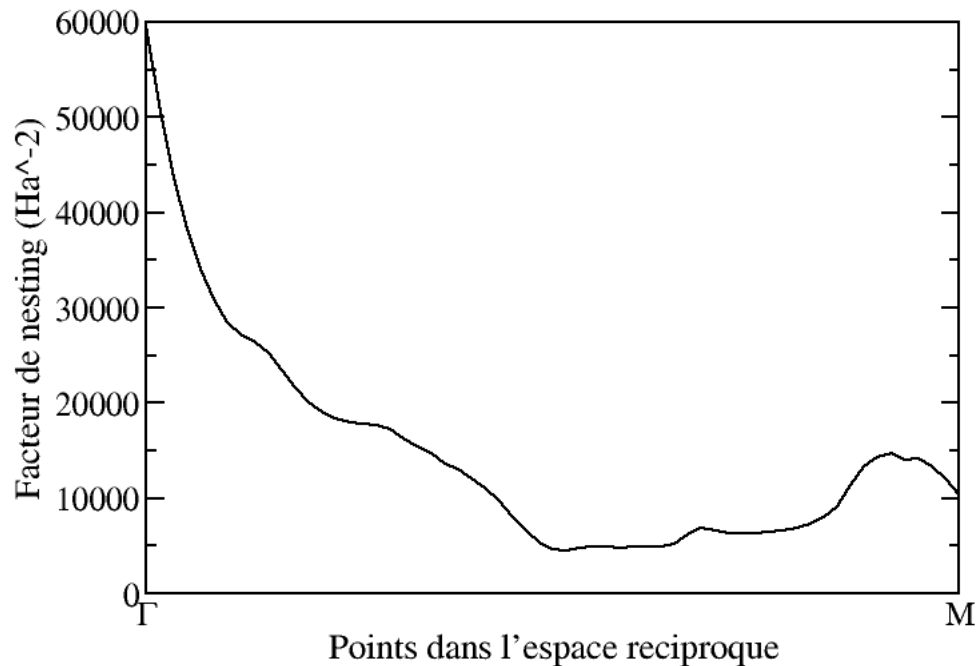


Figure 4.10 – Facteur de nesting du LaOFeAs paramagnétique dans l'espace réciproque calculé avec la fonctionnelle PBE de la DFT. Les gaussiennes utilisées ont une largeur à mi-hauteur de 200 K, ou 17 meV. La grille utilisée en est une de 120x120x6.

Nous avons calculé le facteur de nesting pour le LaOFeAs paramagnétique dans la structure tétragonale avec la fonctionnelle PBE seulement. Avec les ressemblances entre les deux structures électroniques, il serait étonnant que le facteur de nesting entre les deux fonctionnelles diverge de manière importante. Nous pouvons l'observer à la figure 4.10. La structure semble avoir un gigantesque nesting à 0, ce qui est normal

étant donné que, nécessairement, chaque point, sous un vecteur \vec{q} , pointe vers lui-même. Nous n'avons pas regardé le nesting dans les autres directions puisque c'était inutile : les cylindres sont bien autour de Γ et M.

Le nesting semble arriver à un maximum (si on oublie le maximum à 0) près de M, dans la même direction que l'onde de densité de spin du système AFM2 ce qui est attendu.

4.2 LaOFeAs magnétique

4.2.1 DFT Conventionnelle

Maintenant, regardons les propriétés électroniques dans la phase magnétique AFM2 (ordre antiferromagnétique en rayures) pour voir comment se comportent les électrons, dans cette phase et cette structure (parce que, rappelons-le, l'ordre AFM2 n'existe que dans la structure orthorhombique).

4.2.1.1 Structure de bandes

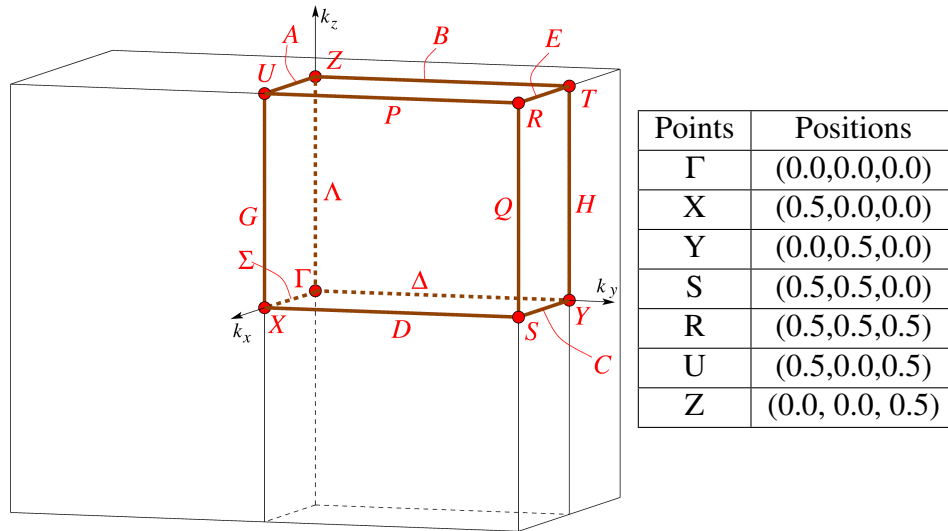


Figure 4.11 – Zone de Brillouin de la structure orthorhombique du LaOFeAs avec les positions réduites des points critiques dans le tableau. L'image provient du serveur cristallographique Bilbao [26, 27].

Structures de bandes PBE du LaOFeAs en phase AFM2

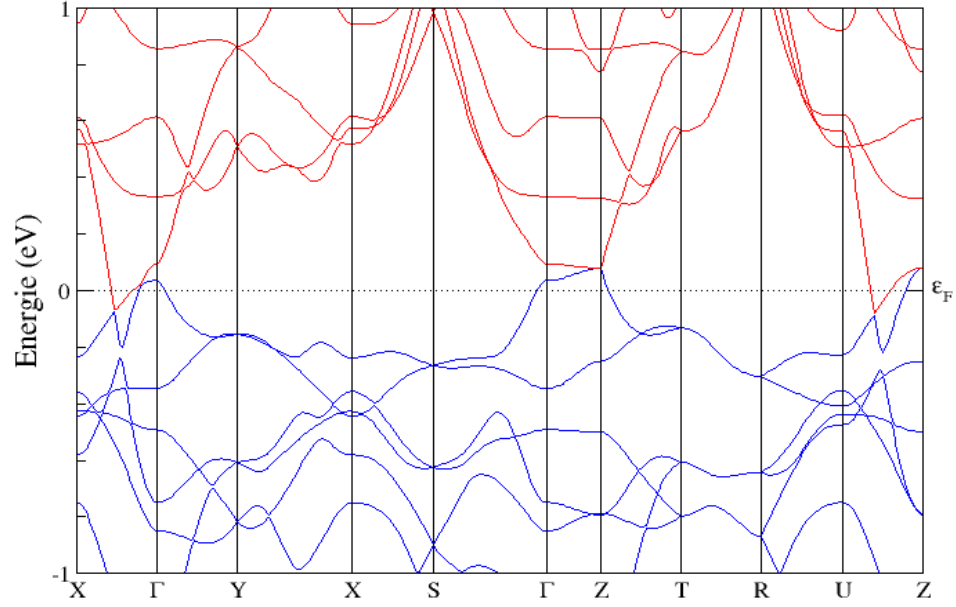


Figure 4.12 – Structure de bandes du LaOFeAs magnétique, dans la structure orthorhombique, calculée avec la fonctionnelle PBE de la DFT pour un moment magnétique de $1.85 \mu_B$ par atome de fer.

À la figure 4.11 se retrouve la correspondance entre le symbole donné pour un point-K et sa position en coordonnées réduites dans la première zone de Brillouin. À la figure 4.12 se trouve la structure de bandes que nous avons calculée avec la fonctionnelle PBE. Tout d'abord, nous voyons qu'il s'agit bien d'un semi-métal tant les bandes ne croisent presque pas le niveau de Fermi (et la densité d'états au niveau de Fermi, représentée plus loin, le montrera davantage). Les bandes, sous l'influence du fort magnétisme, se sont repoussées mutuellement de part et d'autre du niveau de Fermi. Par ailleurs, il est intéressant de constater que la dispersion est grande dans les plans où z est constant alors qu'elle est très faible le long de l'axe z . Le chemin $X - \Gamma$ correspond à l'axe antiferromagnétique dans l'espace réel et le chemin $\Gamma - Y$, lui, correspond à l'axe ferromagnétique. Nous voyons aussi la dégénérescence des bandes d_{xz} et d_{yz} que nous avions, auparavant,

Structure de bandes LaOFeAs en LDA en phase AFM2

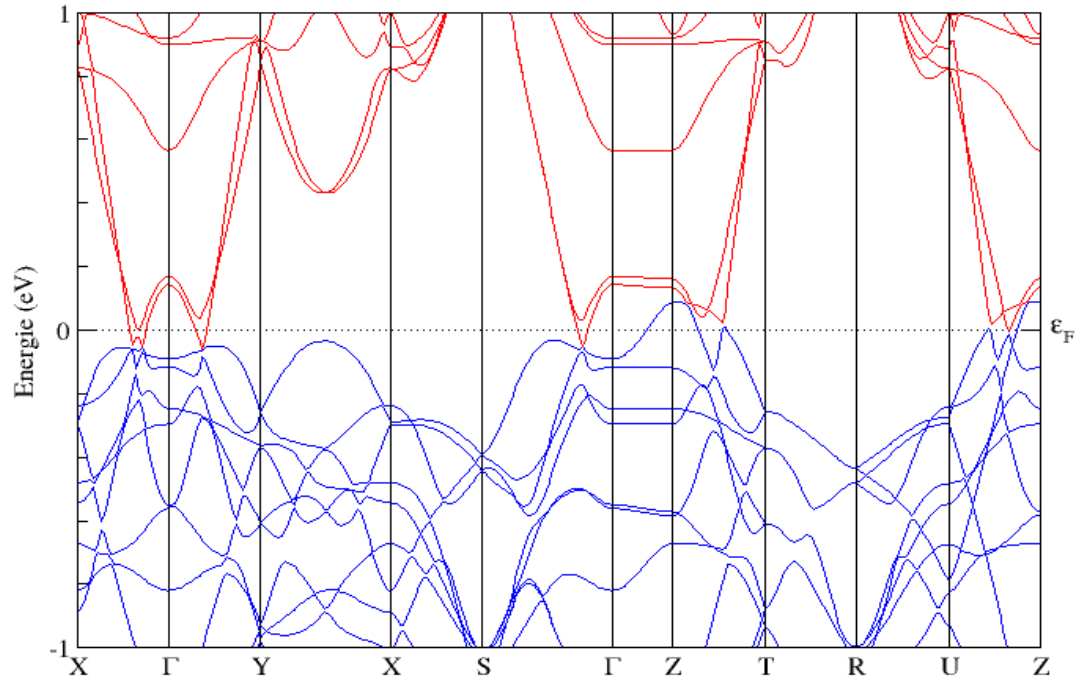


Figure 4.13 – Structure de bandes du LaOFeAs magnétique dans la structure orthorhombique pour un moment magnétique de $0.251 \mu_B$ par atome de fer.

à Γ , est levée, étant donné que les deux axes ne sont plus équivalents, et en grandeur, et en ordre magnétique. Nous avons toujours un croisement de bandes au niveau de Fermi autour de Γ qui vont donner des cylindres de grandeurs différentes.

La levée de dégénérescence que nous avons remarquée pour la structure de bandes calculée avec la PBE reste présente si on regarde la figure 4.13 où est représentée la structure de bandes du LaOFeAs magnétique, mais calculée avec la fonctionnelle LDA. Cette levée de dégénérescence est toutefois très faible, ce qui est une conséquence de la faible aimantation et de la faible orthorhombicité qui en découle. Ceci fait en sorte que les grandeurs de liens calculées en LDA, pour le système magnétique, sont très similaires à celles du système paramagnétique. En effet, en regardant au tableau 3.IV, nous pouvons rapidement nous apercevoir que les distances entre les liens fer-fer dans les plans ferromagnétiques et antiferromagnétiques sont très similaires en comparaison avec

ce qu'on trouve pour le système tétragonal au tableau 3.II. À cause de tout cela, la figure 4.13 est plus similaire aux structures de bandes du système paramagnétique que celle issue de la PBE, pour le système magnétique, à la figure 4.12. Cette structure de bandes est aussi beaucoup plus dense en bandes près du niveau de Fermi que la fonctionnelle PBE. Nous semblons aussi avoir des cylindres autour de Γ qui sont beaucoup mieux définis que ce que nous pouvons voir avec la fonctionnelle PBE.

En quelque sorte, la structure de bandes LDA constitue un point intermédiaire reliant la structure de bandes paramagnétique (figure 4.1) et la structure de bandes AFM2 en PBE (figure 4.12) qui possède une très forte aimantation. La levée de dégénérescence est tout juste arrivée, les cylindres sont claires autour de Γ et la bande d_{z^2} y est toujours.

4.2.1.2 Densité d'états du LaOFeAs

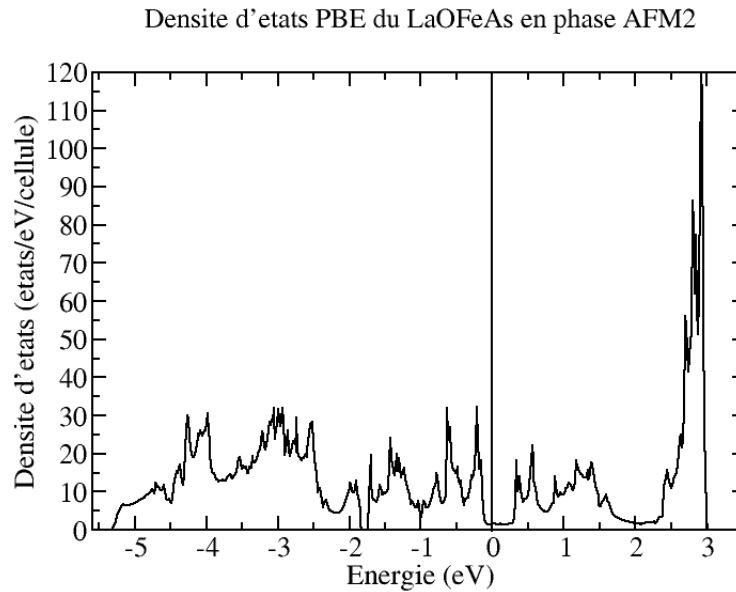


Figure 4.14 – Densité d'états du LaOFeAs en phase AFM2 et en structure orthorhombique avec la fonctionnelle PBE. Les atomes de fer ont une norme, pour le le moment magnétique, de $1.85 \mu_B$. Les énergies sont relatives au niveau de Fermi, lui-même marqué par un trait noir.

À la figure 4.14, nous pouvons observer la densité d'états associée au LaOFeAs

dans la phase AFM2 et la structure orthorhombique relaxée. Nous pouvons voir que, cette fois, la densité d'états au niveau de Fermi est littéralement dans un creux, ce qui contraste beaucoup avec la structure de bandes du système paramagnétique à la figure 4.6 où le niveau de Fermi montre une instabilité du système en ceci que le niveau de Fermi est situé dans une zone où la densité d'états est soumise à une très grande pente. Le système est donc stabilisé et très faiblement conducteur (un semi-métal) dans cette phase. Le magnétisme est venu jeter le système dans un quasi-gap en déplaçant le niveau de Fermi dans un creux de la densité d'états.

4.2.1.3 Surface de Fermi

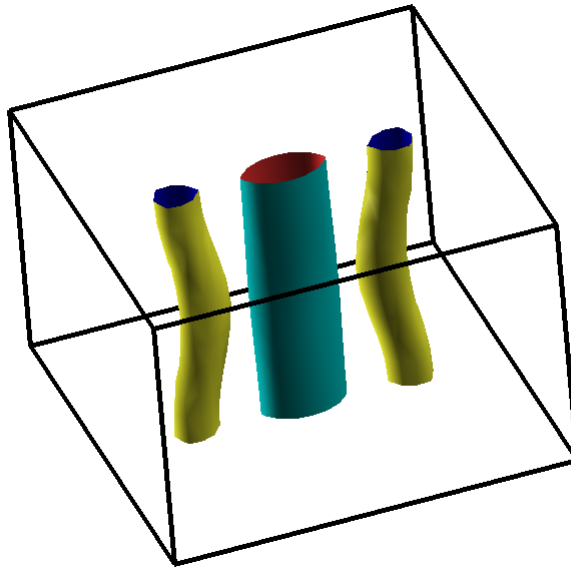


Figure 4.15 – Surface de Fermi du LaOFeAs magnétique, dans la structure orthorhombique, calculée avec la fonctionnelle PBE de la DFT. Il est à noter qu'ici, Γ se retrouve au centre, contrairement à la surface de Fermi précédente.

Nous avons calculé la surface de Fermi du LaOFeAs dans la phase antiferromagnétique avec la fonctionnelle PBE. Nous pouvons l'observer à la figure 4.15. La surface de Fermi est maintenant complètement différente de ce que nous avons pour la structure tétragonale, en PBE. Nous y voyons toujours des cylindres, mais de plus petites tailles et avec de drôles de torsions selon l'axe c . Bref, la possibilité de nesting est disparue avec

l'apparition de l'onde de densité de spin (phase AFM2) pour nous donner cette surface de Fermi.

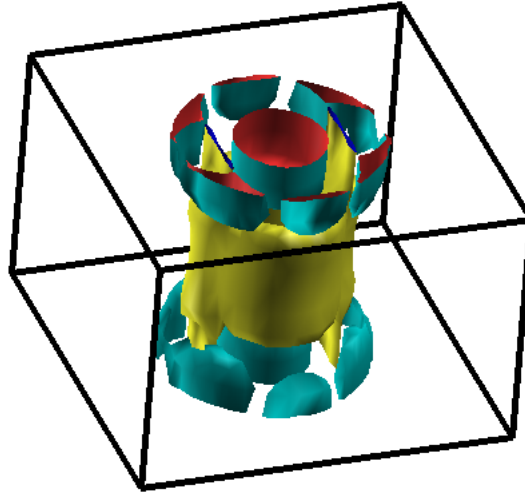


Figure 4.16 – Surface de Fermi du LaOFeAs magnétique, dans la structure orthorhombique, calculée avec la fonctionnelle LDA de la DFT. Il est à noter qu'ici, Γ se retrouve au centre.

Nous avons aussi calculé la surface de Fermi du LaOFeAs dans la phase antiferromagnétique avec la fonctionnelle LDA. Nous pouvons l'observer à la figure 4.16. Nous pouvons voir que cette surface de Fermi ressemble davantage à la surface de Fermi du système paramagnétique dans la structure tétragonale qu'à la surface de Fermi du système magnétique en structure orthorhombique calculée avec la fonctionnelle PBE (figure 4.15), ce qui est sans surprise étant donné ce que nous avons conclu pour la structure de bandes. Ceci est probablement dû à la faible aimantation des atomes de fer ($0.251 \mu_B$) qui amène une faible orthorhombicité de la structure et donc une brisure de symétrie un peu moins tranchée.

4.2.2 Études avec la DFT+U

Comme la DFT+U nous permettait d'obtenir une aimantation beaucoup plus proche de la valeur expérimentale par rapport à la DFT conventionnelle, nous avons décidé d'en calculer la structure de bandes de même que la surface de Fermi afin de les comparer. Nous avons conservé les valeurs de U et de J trouvées par DFT contrainte.

4.2.2.1 Structure de bandes

Structure de bandes du LaOFeAs en PBE+U dans la phase AFM2

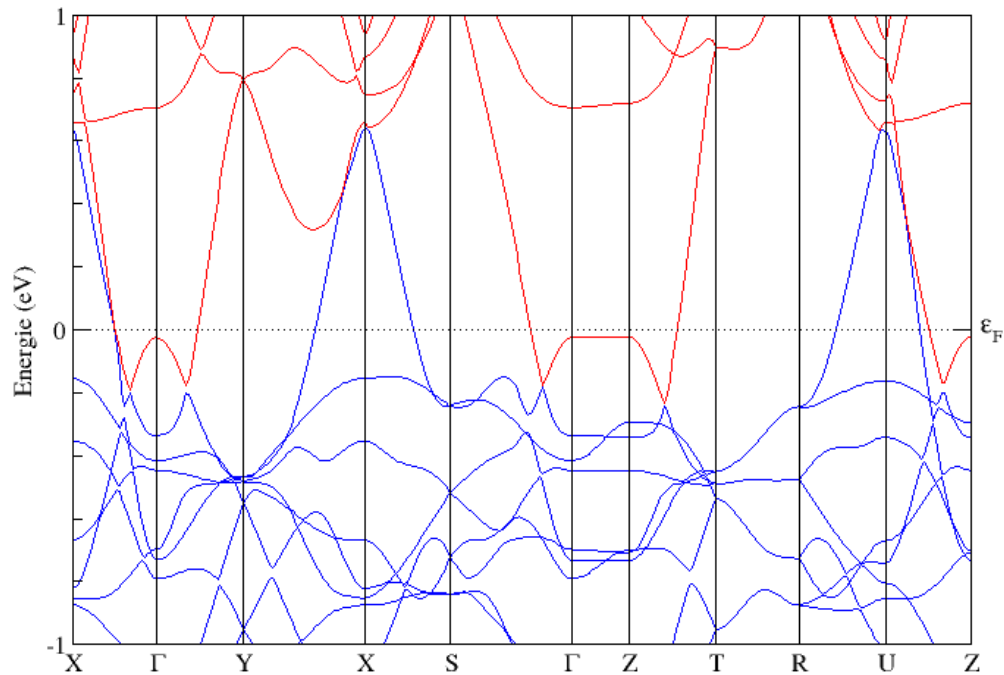


Figure 4.17 – Structure de bandes calculée pour le LaOFeAs dans la phase AFM2 sous la fonctionnelle PBE+U avec une aimantation de $1.11 \mu_B$ par atome de fer.

Nous pouvons voir, à la figure 4.17, la structure de bandes du LaOFeAs telle que calculée avec la fonctionnelle PBE+U, qui, on le rappelle, trouvait une aimantation de $1.11 \mu_B$, ce qui correspond à un moment magnétique beaucoup plus près de la valeur expérimentale, en sacrifiant un peu d'exactitude sur les paramètres de maille et sur les

grandeurs de liens. Les bandes, à cause de la plus faible aimantation par rapport à ce que nous trouvions avec la PBE conventionnelle, se sont rapprochées du niveau de Fermi. Une bande à X s'est même mise à fortement croiser le niveau de Fermi de manière à créer un cylindre autour de X. La présence de cylindres autour de Γ est beaucoup plus évidente à la lumière de cette figure. Il est maintenant beaucoup plus facile de comparer avec la figure 4.1 qui illustre la structure de bandes PBE pour le système paramagnétique.

Structure de bandes du LaOFeAs en LDA+U dans la phase AFM2

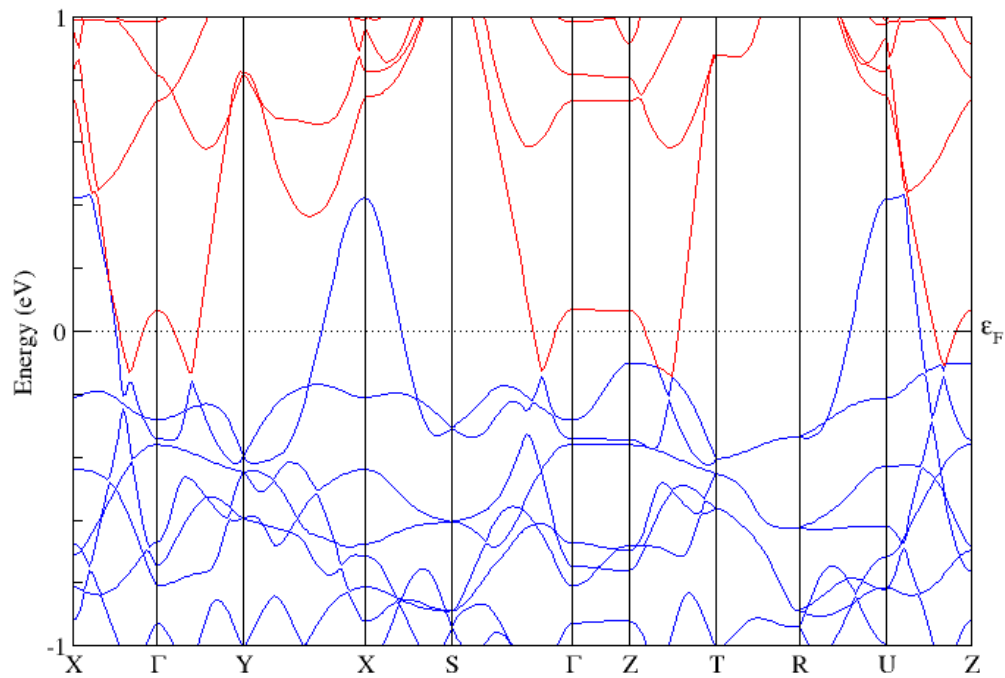


Figure 4.18 – Structure de bandes calculée pour le système antiferromagnétique dans la phase AFM2 et une aimantation de $0.810 \mu_B$ par atome de fer avec la LDA+U

Ensuite, nous pouvons voir, à la figure 4.18, la structures de bandes du LaOFeAs calculée avec la fonctionnelle LDA+U. Nous trouvons la bonne aimantation sur les atomes de fer, mais une moins bonne structure qu'avec la PBE+U qui, elle-même, avait une moins bonne aimantation. Les bandes à proximité du niveau de Fermi, par rapport à la structure de bandes calculée avec la PBE, croisent beaucoup plus le niveau de Fermi, même s'il y a moins d'états environnant celui-ci. Cette structure de bandes ressemble à

s'y méprendre à celle calculée avec la fonctionnelle PBE+U, bien qu'il y ait quelques différences. Premièrement, une bande remonte au-dessus du niveau de Fermi autour de Γ avec la LDA+U alors qu'elle ne le faisait pas en PBE+U. Ceci rajoute un cylindre autour de Γ , comme nous le verrons plus loin. Ensuite, la bande qui crée le cylindre en X monte beaucoup moins haut, ce qui va créer un cylindre un peu moins large.

Structure de bandes du LaOFeAs en LDA+U dans la phase paramagnétique et dans la structure AFM2 relaxée

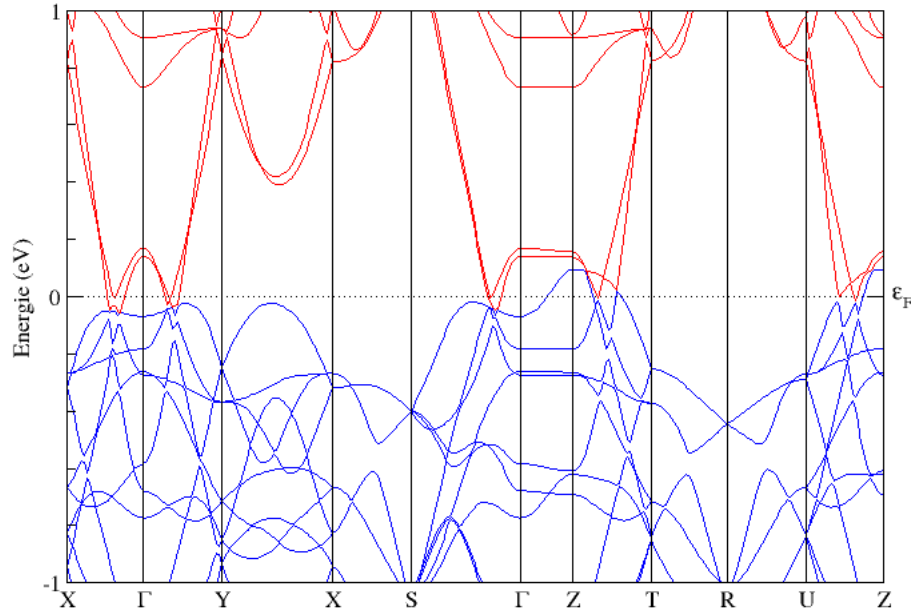


Figure 4.19 – Structure de bandes calculée avec les mêmes paramètres structuraux qu'à la figure 4.18, mais avec suppression de magnétisme. Ainsi, nous pouvons voir l'effet du magnétisme sur la structure de bandes.

Nous avons voulu isoler l'effet de l'aimantation des atomes sur la structure de bandes. Ainsi, nous avons calculé la structure de bandes en LDA+U avec les mêmes paramètres, mais en enlevant le degré de liberté associé aux spins des atomes de fer. Ainsi, nous avons une structure orthorhombique relaxée, en LDA+U, mais sans magnétisme, à la figure 4.19. En comparant cette dernière figure à la figure 4.18, nous voyons aisément que la levée de dégénérescence est attribuable à la déformation structurale (puisque la dégénérescence est levée aux bandes à Γ à la figure 4.19), et qu'elle est grandement amplifiée

par le magnétisme qui amène une plus grande asymétrie dans la structure électronique. Ceci se remarque en regardant les deux bandes, à Γ , qui sont juste au-dessus du niveau de Fermi.

4.2.2.2 Densité d'états du LaOFeAs

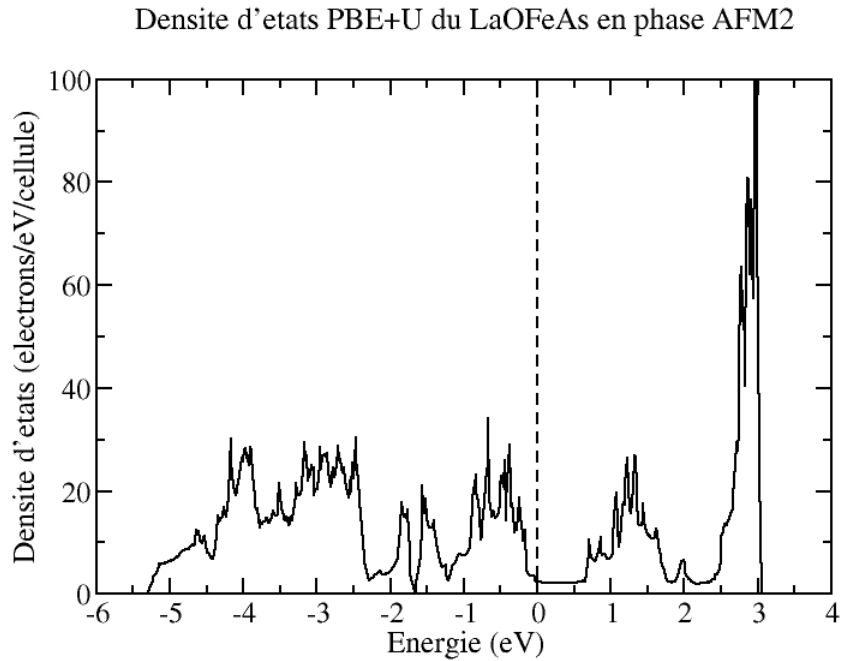
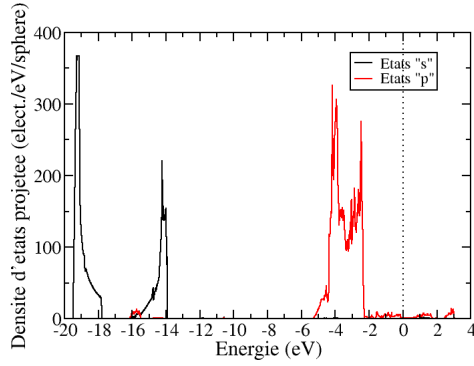
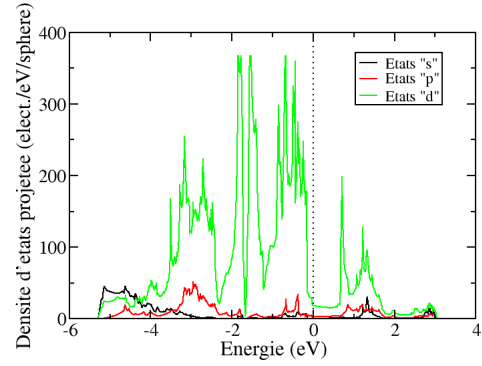


Figure 4.20 – Densité d'états du LaOFeAs dans la phase AFM2 et la structure orthorhombique calculée avec la fonctionnelle PBE+U. La ligne noire marque le niveau de Fermi.

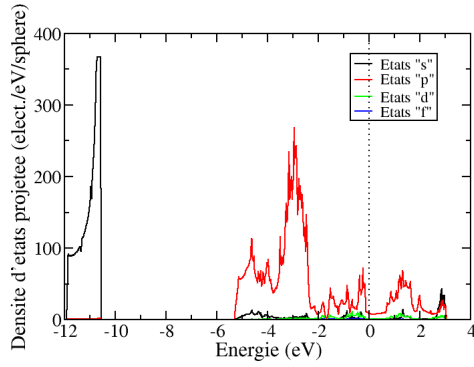
À la figure 4.20 se trouve la densité d'états du LaOFeAs calculée maintenant avec la fonctionnelle PBE+U. La présence du terme de Hubbard ne semble pas avoir changé l'organisation des états autour du niveau de Fermi. Nous nous trouvons toujours dans une région de très faibles densité d'états qui a été causée par la présence d'aimantation sur les atomes de fer. Nous en avons profité pour regarder comment chaque atome contribue près du niveau de Fermi en regardant la densité d'états partielle décomposée pour chaque orbitale l et le résultat est montré à la figure 4.21. Les orbitales d du fer sont toujours les



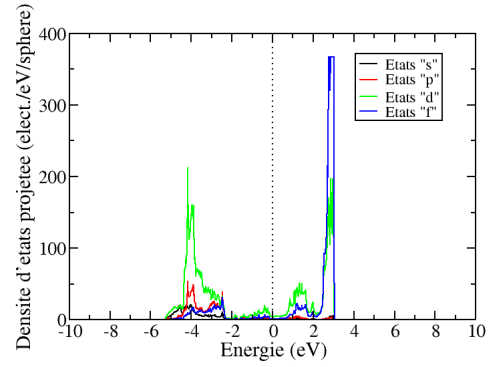
(a) Densité d'états de l'oxygène par orbitale



(b) Densité d'états du fer par orbitale



(c) Densité d'états de l'arsenic par orbitale



(d) Densité d'états du lanthane par orbitale

Figure 4.21 – Densité d'états projetée du LaOFeAs magnétique en phase AFM2 selon les atomes et les orbitales avec la fonctionnelle PBE+U. Les atomes de fer possèdent un moment magnétique de $1.11 \mu_B$. Ces grandeurs ne sont pas représentatives, car elles dépendent de la projection et de la grosseur des sphères autour des atomes. Les lignes noires verticales marquent le niveau de Fermi.

plus importantes au niveau de Fermi, mais l'arsenic et ses orbitales p n'est maintenant plus négligeable par rapport au fer, à cet endroit. Il semble donc que l'aimantation sur les atomes de fer atténuent le caractère des orbitales du fer de manière à laisser l'arsenic s'exprimer un peu dans les propriétés du matériau. Les atomes d'oxygène, eux, ne contribuent toujours pas à ce qui se passe au niveau de Fermi. La densité d'états calculée avec la LDA+U, représentée à la figure 4.22, elle, ressemble à s'y méprendre à celle que nous avons calculée avec la PBE+U, tout juste avant. Ceci semble aller de concert

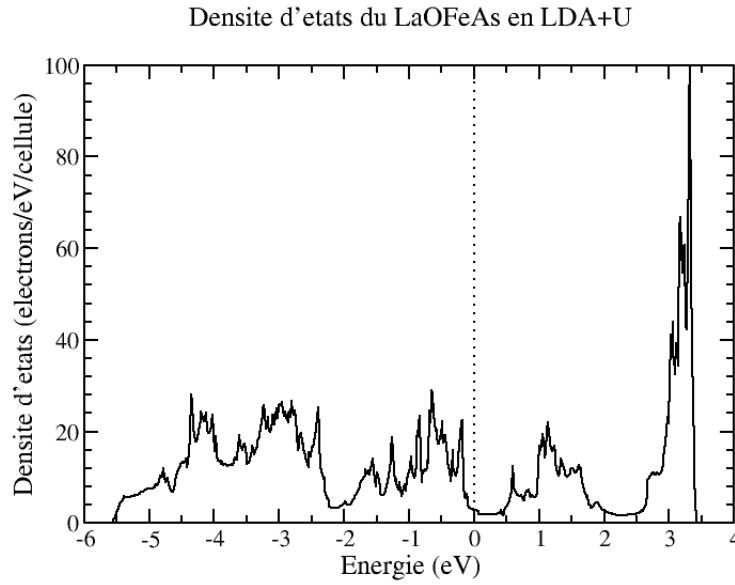


Figure 4.22 – Densité d'états du LaOFeAs dans la phase AFM2 et la structure orthorhombique calculée avec la fonctionnelle LDA+U. Le trait noir marque le niveau de Fermi.

avec la structure de bandes très semblable. Puisque les moments magnétiques trouvés en LDA+U et PBE+U sont très proches l'un de l'autre, ce qui amène une orthorhombicité et une déformation structurale similaire en importance pour les deux fonctionnelles, nous n'avons pas à être surpris de la ressemblance entre les deux structures électroniques.

4.2.2.3 Surface de Fermi

Conjointement à la structure de bandes, nous pouvons aussi regarder la surface de Fermi du LaOFeAs lorsque nous utilisons la DFT+U. Nous avons calculé, aux figures 4.23 et 4.24 les surfaces de Fermi, respectivement, provenant du calcul PBE+U et LDA+U. Les deux surfaces de Fermi se ressemblent à s'y méprendre. Ceci étant dit les différences que nous avons notées précédemment se sont avérées dans la surface de Fermi. En effet, avec la LDA+U, un cylindre supplémentaire apparaît autour de Γ et les cylindres autour de X sont beaucoup plus larges en PBE+U. Les cylindres ne sont visiblement pas commensurables, ce qui empêche le nesting. La différence entre les surfaces de Fermi

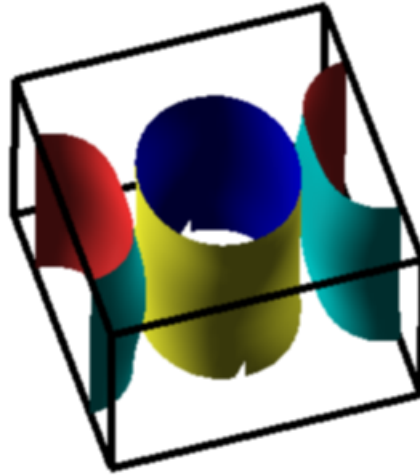


Figure 4.23 – Surface de Fermi du LaOFeAs calculée avec la fonctionnelle PBE+U en utilisant les paramètres optimales selon la DFT contrainte pour une aimantation de $1.11 \mu_B$ par atome de fer.



Figure 4.24 – Surface de Fermi du LaOFeAs calculée avec la fonctionnelle LDA+U en utilisant les paramètres optimales selon la DFT contrainte pour une aimantation de $0.810 \mu_B$ par atome de fer.

en DFT+U sont particulièrement plus petites, en importance, que celles trouvées avec la DFT conventionnelle. En effet, la surface de Fermi en LDA conventionnelle ressemblait, à cause du faible moment magnétique, à la surface de Fermi paramagnétique. De

l'autre côté, la surface de Fermi calculée avec la PBE conventionnelle contenait des cylindres beaucoup plus restreint et possédait beaucoup moins d'états autour du niveau de Fermi, probablement dû à son énorme moment magnétique. De l'autre côté, les surfaces de Fermi calculées en DFT+U sont très semblables à cause de l'aimantation qui était du même ordre de grandeur dans les deux cas, ce qui faisait une déformation structurale similaire dans les deux calculs.

Bref, les propriétés électroniques trouvées en DFT conventionnelle diffèrent grandement si on change de fonctionnelle. La DFT+U, elle, permet une certaine cohérence entre les deux fonctionnelles en ce qui à trait à la structure électronique en présentant des caractéristiques similaires, mais légèrement différente. L'aimantation calculée avec les deux fonctionnelles est un peu différente ($0.810 \mu_B$ par atome de fer pour la LDA+U et $1.11 \mu_B$ par atome de fer pour la PBE+U), ce qui peut être responsable des différences minimales entre les deux structures.

CHAPITRE 5

COUPLAGE ÉLECTRONS-PHONONS

Le but de notre recherche, on s'en souvient, est principalement d'étudier le couplage électrons-phonons dans le LaOFeAs pour évaluer l'importance que celui-ci peut avoir dans la détermination de la température critique. En ce sens, il nous faut tout d'abord déterminer quels modes de vibration sont actifs dans le LaOFeAs paramagnétique et magnétique grâce à la théorie des groupes. Ensuite, il faut trouver quels modes de vibration sont importants à l'égard du couplage électrons-phonons avant d'en calculer les fréquences de vibration. Le calcul des fréquences phononiques nous permet, de surcroît, de comparer nos méthodes numériques avec les résultats expérimentaux (par diffusion Raman).

Il est à remarquer que notre méthode ne sera appliquée qu'à Γ et que le mieux serait sans doute de le faire pour tous les points-K. Cependant, la DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*), la meilleure méthode pour faire ces calculs pour tous les points-K, n'était toujours pas implémentée dans ABINIT, dans le cadre du formalisme PAW que nous employons, au moment de faire ces calculs. Cette fonctionnalité a été implémentée dans le logiciel en juillet 2011 avec la version 6.8.1 de ABINIT.

5.1 Considérations générales théoriques

5.1.1 Décomposition des modes de vibration pour le LaOFeAs

Dans un premier temps, nous allons donc commencer par décomposer les modes de vibrations de notre cristal selon les modes permis par sa symétrie. Il est à noter que plusieurs des modes de vibrations que nous allons rencontrer sont illustrés dans l'article de Zhao et coll. [32]

Atomes	Wickoff	Symétries	Modes de vibrations
O	2a	D_{2d}	$\Gamma = A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u$
Fe	2b	D_{2d}	$\Gamma = A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u$
As	2c	C_{4v}	$\Gamma = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
La	2c	C_{4v}	$\Gamma = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$

Tableau 5.I – Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique.

5.1.1.1 LaOFeAs dans la structure tétragonale paramagnétique

Tout d’abord, il importe de se rappeler que le LaOFeAs dans la phase non magnétique se cristallise dans le groupe $P4/nmm$ (#129) aussi appelé, dans une autre notation, D_{4h}^7 , qui est un groupe de symétries d’ordre 8. Les positions de Wickoff de même que les coordonnées réduites sont tous données au tableau 1.I de la section 1.1. Ainsi, en utilisant la prescription, la notation et les tableaux de l’important article sur la détermination des modes normaux dans un cristal [33], nous pouvons décomposer les modes phononiques selon les sites atomiques tels qu’illustrés au tableau 5.I. Ceux-ci sont cohérents avec l’article de V.G. Hadjiev [34] et celui de S.C. Zhao et coll. [32] qui donnent aussi la décomposition des modes phononiques en fonction de la position de Wickoff. Nous allons parler des modes de vibration importants pour le couplage électrons-phonons à une section subséquente. Notons, pour le moment, que le mode E_g (associé au fer et à l’oxygène) est la seule représentation irréductible d’ordre 2 dans la table de caractères du groupe D_{4h}^7 .

Il est à remarquer que, dans cette structure non magnétique, selon les calculs précédents [17] [18], lorsque nous sommes au point-K Γ , le phonon dominant dans le calcul du couplage électrons-phonons est le A_{1g} associé à l’arsenic. Ce serait donc ce phonon qui contribuerait le plus à la supraconductivité et c’est aussi celui qui nous intéressera le plus, même si cela ne nous empêchera pas de regarder les autres modes et leur couplage de manière à mieux comprendre la physique de ce matériau.

5.1.1.2 LaOFeAs dans la structure orthorhombique magnétique

Nous pouvons maintenant refaire le même exercice pour le LaOFeAs dans la structure magnétique. Commençons tout d'abord par ne considérer que les symétries spatiales et ignorons celles provenant de l'antiferromagnétisme.

Atomes	Wickoff	Symétries	Modes de vibrations
O	4a	D_2	$\Gamma = B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
Fe	4b	D_2	$\Gamma = B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
As	4g	C_{2v}^z	$\Gamma = A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
La	4g	C_{2v}^z	$\Gamma = A_g + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$

Tableau 5.II – Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le LaOFeAs dans la structure orthorhombique, mais sans considérer le moment magnétique sur les atomes de fer.

Atomes	Wickoff	Symétries	Modes de vibrations
O	2d & 2e	D_2	$\Gamma = B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
Fe	2g & 2h	D_2	$\Gamma = B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
As	4q	C_s^{xy}	$\Gamma = 2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$
La	4q	C_s^{xy}	$\Gamma = 2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$

Tableau 5.III – Décomposition des modes normaux par sites atomiques pour le LaOFeAs dans la structure orthorhombique et dans la phase magnétique AFM2.

La décomposition des modes atomiques par site du LaOFeAs dans la structure cristallographique Cmme (#67) aussi appelée, dans une autre notation, D_{2h}^{21} , se trouve au tableau 5.II. Nous pouvons voir que, bien qu'encore une fois le mode B_{1g} est toujours présent, un regard sur la table de caractères du groupe D_{2h} nous apprend qu'il n'est maintenant plus d'ordre 2, mais seulement d'ordre 1. Ce changement provient donc uniquement de la brisure de symétrie spatiale qui intervient lors de la transition structurale. Ceci est une information cruciale que nous utiliserons dans la prochaine section. Les atomes de fer n'occupent plus tous la même position de Wickoff, brisant du même coup l'équivalence entre tous les atomes de fer.

Le degré de liberté relatif à l'antiferromagnétisme vient rajouter une nouvelle symétrie au système, ce qui n'est pas sans modifier la décomposition des modes phononiques

pour ce cristal que nous pouvons voir au tableau 5.III. Si l'on applique la symétrie antiferromagnétique, notre système perd une symétrie spatiale qui est remplacée par la symétrie antiferromagnétique. Ainsi, le nombre de symétries est conservé, mais spatialement, la décomposition se fait autrement. Nous nous retrouvons donc maintenant avec le groupe de symétrie spatial Pccm (#49) aussi appelé D_{2h}^3 . Dans ce cas, il n'y a que 8 symétries spatiales, mais chacune est doublée suite à l'ajout d'un vecteur de translation composé d'une combinaison linéaire de la moitié des vecteurs primitifs grâce à l'ajout de la symétrie antiferromagnétique.

5.1.2 Calcul des fréquences phononiques

Tout d'abord, développons un formalisme inspiré librement d'une référence [35] pour le calcul des vibrations phononiques par le biais de la DFT. Ainsi, considérons les positions d'équilibre des ions et dénotons-la ainsi :

$$\vec{R}_{n\alpha} = \vec{R}_n + \vec{R}_\alpha \quad (5.1)$$

avec \vec{R}_n , le vecteur qui part de l'origine vers un point de référence à l'intérieur d'une cellule de Wigner-Seitz et \vec{R}_α le vecteur qui part de cette dernière position dans la cellule de Wigner-Seitz jusqu'à la position d'équilibre de l'ion. Ici, α va de 1 à r pour une base de r atomes et n va de 1 à N pour les N cellules de Wigner-Seitz dans un cristal. Il est donc possible de décrire la position de tous les atomes à l'équilibre dans le cristal grâce à l'équation 5.1. Maintenant, considérons un petit déplacement à un instant de l'atome $n\alpha$, dénoté par $s_{n\alpha}(t)$. Nous pouvons donc, dans un premier temps, écrire l'énergie cinétique du système atomique au complet, avec i symbolisant les trois directions indépendantes et M symbolisant la masse de l'atome α :

$$T = \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha=1}^r \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} M_\alpha \dot{s}_{n\alpha i}. \quad (5.2)$$

Ensuite, regardons pour trouver une expression pour l'énergie potentielle. Nous allons faire une expansion de Taylor de l'énergie potentielle en puissance de $s_{n\alpha i}$ autour de la position d'équilibre (d'où le fait que nous faisons de petits déplacements autour

de l'équilibre). Le premier terme du développement correspond à l'énergie potentielle évaluée à la position d'équilibre, ce qui ajoute un terme constant à l'énergie totale, ce qui ne contribue pas à la dynamique dans le problème. Le deuxième terme tombe à 0 parce qu'on fait une expansion autour de la position d'équilibre. Nous gardons donc uniquement le terme quadratique (le terme d'ordre le plus petit qui a un effet) et considérons les termes subséquents négligeables ce qui nous permet d'obtenir cette équation :

$$\frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{n'\alpha'} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{n'\alpha'}} s_{n\alpha} s_{n'\alpha'} = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha} \sum_{n'\alpha'} \Phi_{n\alpha}^{n'\alpha'} s_{n\alpha} s_{n'\alpha'} \quad (5.3)$$

avec la matrice $\Phi_{n\alpha}^{n'\alpha'}$ possédant $3rN$ lignes et colonnes. Les éléments de cette matrice sont appelés constantes de force atomique et chaque élément de la matrice contient la constante de force atomique entre l'atome $n\alpha$ lorsqu'il est déplacé dans la direction i et l'atome $n'\alpha'$ lorsqu'il est déplacé dans la direction i' . D'ailleurs, cela devient beaucoup plus clair lorsque nous écrivons l'équation de mouvement de notre système :

$$M_\alpha \ddot{s}_{n\alpha} = - \frac{\partial V}{\partial s_{n\alpha}} = - \Phi_{n\alpha}^{n'\alpha'} s_{n'\alpha'}. \quad (5.4)$$

Cette matrice contient un certain nombre de propriétés importantes. Notamment, par l'équation 5.3, il est évident que cette matrice est symétrique. De plus, par l'équation 5.4, nous voyons relativement aisément que les éléments diagonaux doivent être positifs.

Maintenant, considérons un déplacement périodique dans le temps autour de la position d'équilibre. Nous pouvons donc prendre, avec la pulsation ω

$$s_{n\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{n\alpha} e^{i\omega t}. \quad (5.5)$$

Ceci nous permet, si on utilise l'équation 5.5 dans l'équation 5.4 de trouver l'expression

$$\omega^2 u_{n\alpha} = \sum_{n'\alpha'} D_{n'\alpha'}^{n\alpha} u_{n'\alpha'} \quad (5.6)$$

avec $D = \frac{\Phi}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}$. Ceci est un système d'équations où il s'agit de trouver les valeurs

propres pour les fréquences et les vecteurs propres pour les déplacements ce qui décrit nos modes phononiques. Cependant, bien qu'une simple diagonalisation nous permette de trouver les vecteurs propres $u_{n\alpha i}$, il ne s'agit pas du déplacement à effectuer dans nos calculs. En effet, ce que nous faisons dans nos calculs correspond aux déplacements $s_{n\alpha i}(t)$. Il faut donc diviser chacune des composantes du vecteur u par la racine carrée de la masse de l'atome correspondant, conformément à l'expression 5.5. Le déplacement de chacun des atomes est donc pondéré par sa masse, une fois le vecteur propre trouvé.

5.1.3 Couplage électrons-phonons

Seulement quelques modes phononiques sont importants pour le calcul du couplage électrons-phonons. Pour agir efficacement, nous pouvons utiliser les règles de sélection (de concert avec la théorie des groupes) pour isoler les modes importants dans ce qui nous intéresse.

Premièrement, lorsqu'on déplace des ions selon un mode phononique, nous créons aussi une différence de potentiel par rapport au potentiel original. Nous cherchons donc à calculer à quel point un mode phononique peut influencer le couplage entre deux orbitales i et j du système par le biais de la différence de potentiel induite par le phonon. Mathématiquement, nous cherchons à calculer les éléments de matrices $\langle \Psi_j | \Delta V | \Psi_i \rangle$ ce qui est une application de la théorie des perturbations au premier ordre, avec ΔV , la différence de potentiel induite par le déplacement des atomes. Or, cette différence de potentiel possèdera aussi la même symétrie que le déplacement des atomes.

Calculer $\langle \Psi_j | \Delta V | \Psi_i \rangle$ revient à calculer $\int d^3\vec{r} \Psi_j^\dagger \Delta V \Psi_i$. Il va de soit que l'intégrant doit être une fonction se transformant comme l'identité de manière à donner une intégrale non-triviale, parce que nous faisons une intégrale sur tout l'espace. Comme la seule représentation irréductible se transformant comme une fonction paire est la représentation A_g (ou A_{1g}), l'identité du groupe, il faut donc que le résultat du produit des fonctions à l'intérieur de l'intégrant ait la symétrie A_g .

Pour toutes les bandes correspondant à une représentation irréductible de type non E_g (qui est le seul élément d'ordre 2 dans la table des caractères) à Γ , dans le cadre du groupe de symétrie D_{4h}^7 , le produit d'une fonction d'onde avec elle-même mène in-

variablement à une représentation irréductible de type A_g . En effet, le produit d'une représentation irréductible d'ordre 1 avec elle-même donne nécessairement une représentation A_g , telle que $R_i \otimes R_i = A_g$ où R_i est une représentation irréductible générale du groupe. Ceci est logique, puisque le produit d'une fonction avec elle-même, peu importe la parité initiale de la fonction, résulte en une fonction se transformant comme l'identité, donc une symétrie A_g . Il s'agit alors d'utiliser un phonon de représentation A_g (puisque $A_g \otimes R_i \otimes R_1 = A_g \otimes A_g = A_g$), pour avoir une intégrale sur toute l'espace ayant une valeur différente de 0.

Ainsi, les modes phononiques A_g couplent avec toutes les bandes du système correspondant aux représentations irréductibles autres que le mode E_g , qui est la seule représentation irréductible d'ordre 2.

Pour les bandes E_g , qui, comme nous l'avons mentionné à la section 4.1.1, sont notamment représentées par les bandes dégénérées juste au-dessus du niveau de Fermi, aux figures 4.1 et 4.5, un traitement un peu plus particulier s'impose. En effet, à Γ , cette bande est dégénérée deux fois, ce qui permet le mélange de deux fonctions d'ondes qui peuvent être couplées entre elles. Pour elle, il s'agit de se rendre compte que le produit de deux bandes représentées par la représentation irréductible E_g donne 4 possibilités : ainsi, $E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus [A_{2g}] \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$. Le mode $[A_{2g}]$ est entre crochets pour signifier qu'il est le résultat antisymétrique du produit. Comme nous regardons deux bandes dégénérées au même endroit dans la structure de bandes, cette valeur n'est pas à considérer ici. De plus, le mode B_{2g} est absent. Ainsi, nous avons que le produit direct $E_g \otimes E_g$ se décompose selon les modes de vibration A_g et B_{1g} . Ceci nous donne donc plusieurs possibilités pour avoir un produit total équivalent à A_g . Comme la multiplication d'un mode par lui-même donne nécessairement A_g , alors les modes phononiques couplant avec le mode E_g sont les modes A_g et B_{1g} .

À ce point, il importe de rappeler que les modes A_g et B_{1g} sont illustrés dans l'article de Zhao et coll. [32] Une description textuelle de ces modes sera fournie aux sections correspondantes, respectivement la section 5.2.1.1 et la section 5.2.1.2.

Ainsi, pour le système paramagnétique, il suffit de calculer le couplage électrons-phonons pour les modes phononiques B_{1g} (reliés au mouvement du fer et de l'oxygène)

qui couplent avec les bandes E_g de même que le couplage A_{1g} (relié au mouvement du lanthane et de l'arsenic) qui couple avec toutes les bandes.

Pour le système magnétique, comme il a été mentionné à la structure de bandes illustrée à la figure 4.12, la dégénérescence est levée pour les bandes qui avaient un caractère E_g . Ainsi, le seul mode de vibration important pour le couplage électrons-phonons devient le mode A_g (toujours relié au mouvement des atomes d'arsenic et de lanthane).

Concrètement donc, nous étudierons le couplage électrons-phonons grâce à l'équation mentionnée dans l'article de Yndurain [18] :

$$\lambda_{V_i} = \frac{1}{2M_x \omega_{V_i}^2} \sum_n N_n(\epsilon_F) D_n^2 \quad (5.7)$$

où λ_{V_i} correspond à la constante de couplage électrons-phonons provenant du mode de vibration V_i , où M_x correspond à la masse de l'atome principal en vibration, où $N_n(\epsilon_F)$ correspond à la densité d'états de la bande affectée par le mode de vibration au niveau de Fermi et où $D_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{dE_n(\epsilon_F)}{du}$, ce qui correspond au déplacement de la bande, en énergie, pour un déplacement normalisé total u .

5.2 Calcul des fréquences des phonons importants

5.2.1 LaOFeAs dans la phase tétragonale paramagnétique

Dans cette section, nous nous soucierons de calculer les fréquences de vibration des phonons importants pour le couplage électrons-phonons du LaOFeAs. Les considérations générales théoriques considérant le calcul de cette fréquence seront utilisées. Pour tenir compte des faibles valeurs de différences de forces lorsqu'on déplace un atome de quelques millièmes d'angströms, nous augmenterons nos paramètres numériques en conséquence pour tenir compte de la demande en précision de nos calculs, comme nous l'avons mentionné à la section 2.4.

La fonctionnelle PBE sera employée pour ces calculs étant donné qu'elle a été la meilleure pour décrire les propriétés structurales au chapitre 3.

5.2.1.1 Mode B_{1g} du fer et de l'oxygène

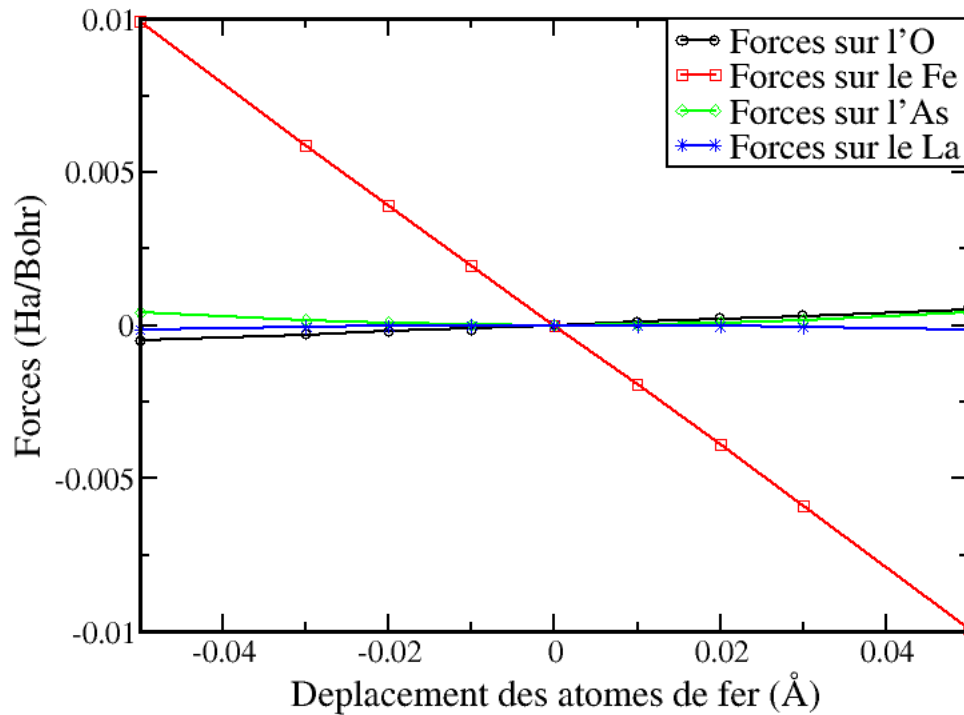


Figure 5.1 – Forces sur chaque type d'atome lors d'un déplacement des atomes de fer selon le mode phononique B_{1g} du fer

Examinons, en premier lieu, le mode B_{1g} du fer, mode particulièrement important étant donné la présence des orbitales d du fer au niveau de Fermi. Dans ce mode, les deux atomes de fer bougent en des sens opposés, selon l'axe c . Comme il s'agit d'un mode de type B_{1g} , ce mouvement tend à briser plusieurs symétries du système. Ce mode, lors de différents déplacements, a créé des forces sur les atomes autres que le fer. Nous pouvons voir ces forces en fonction du déplacement à la figure 5.1. Nous pouvons distinguer, sur ce graphique, une dépendance linéaire de la force sur les atomes de fer selon le déplacement, alors que ce n'est pas le cas pour le lanthane et l'arsenic (une inspection rapide du graphique nous permet de constater que ces forces, les forces sur l'arsenic et le lanthane ne vont jamais traverser l'abscisse). La force sur les atomes d'oxygène,

cependant, est tout aussi linéaire que la force sur les atomes de fer. Ceci n'a rien de surprenant, puisque les atomes d'oxygène sont placés sur des positions équivalentes aux atomes de fer et possèdent les mêmes modes de phonons : le mode B_{1g} de l'oxygène couple donc évidemment avec le mode B_{1g} du fer. Ceci dit, les forces sont relativement petites sur les atomes d'oxygène de sorte que nous pouvons nous permettre de négliger l'effet du mode provenant des atomes d'oxygène dans l'analyse qui suit.

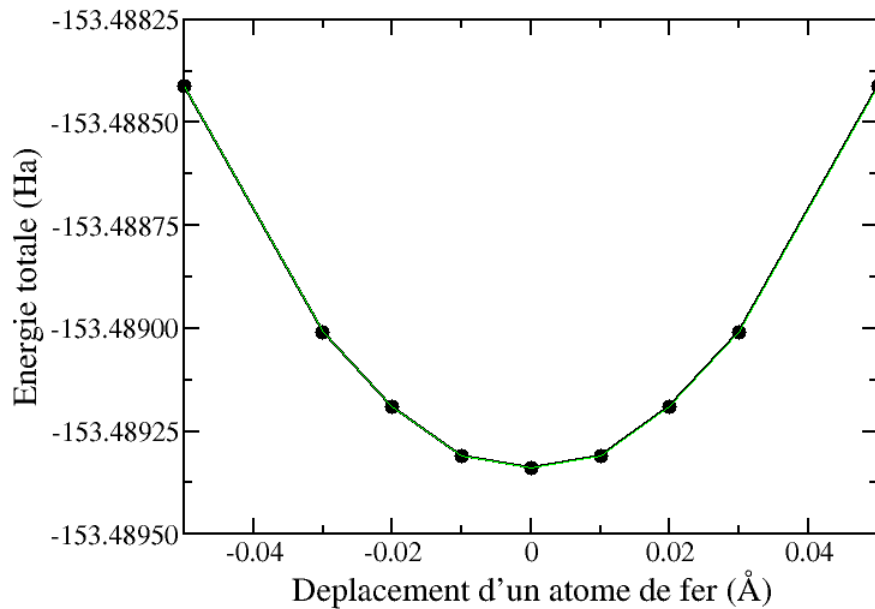


Figure 5.2 – Énergie totale du système en fonction du déplacement des atomes de fer selon le mode phononique B_{1g} du fer

Nous avons calculé l'énergie totale du système en fonction de divers déplacements du mode B_{1g} du fer. Ceci peut être vu à la figure 5.2. Comme nous savons que l'énergie d'un oscillateur harmonique, lors d'un déplacement minime autour du point d'équilibre (énergie potentielle uniquement, car énergie cinétique nulle), est de $E = \frac{1}{2}M\omega^2x^2$, un ajustement vers une fonction quadratique de ces données nous permet de trouver le coefficient $\frac{1}{2}M\omega^2$. Nous trouvons, pour ce coefficient, une valeur de 0.3718 Ha^{-1} . En isolant ω et en utilisant les unités appropriées pour comparer à la littérature, nous trou-

vons une valeur de 222 cm^{-1} , ce qui se rapproche très bien des valeurs trouvées dans la littérature qui sont de 201 cm^{-1} [34] et de 214 cm^{-1} [32] pour les valeurs obtenues par spectroscopie Raman, et de 215 cm^{-1} [11] par DFT.

Nous avons aussi pris le soin de découpler les deux modes B_{1g} l'un de l'autre. Pour ce faire, nous avons créé la matrice des déplacements pour un déplacement total de 0.05 Å par atome de fer (indépendamment) puis par atome d'oxygène. Puis, nous l'avons diagonalisée. Les valeurs propres nous permettent de trouver les ω fréquences associées aux modes B_{1g} du fer et B_{1g} de l'oxygène. Ensuite, il est possible de découpler chacun des modes dans les déplacements phononiques, pour en tirer plus exactement les modes de vibrations.

En découplant ainsi les modes, nous trouvons une fréquence, $\omega_{Fe}^{B_{1g}}$, de 220 cm^{-1} et de $\omega_O^{B_{1g}}$ de 298 cm^{-1} . Pour le mode associé au fer, nous voyons bien que le découplage n'a que bien peu d'impact sur sa fréquence d'oscillation. Par contre, nous trouvons maintenant une fréquence associée à la vibration de l'oxygène. Cette valeur se compare relativement bien, encore une fois, avec les autres valeurs, avec 316 cm^{-1} [34] par spectroscopie Raman et 284 cm^{-1} [11] par DFT. Nous nous retrouvons donc bien dans la bonne région en fréquences.

Ceci nous permet donc, maintenant, de trouver les vecteurs propres de déplacement normalisé après avoir pondéré par les masses de $\begin{pmatrix} \Delta(O) \\ \Delta(Fe) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.218 \\ 0.976 \end{pmatrix}$ par rapport aux positions relaxées, pour le mode B_{1g} du fer ainsi qu'un déplacement normalisé par les masses de $\begin{pmatrix} \Delta(O) \\ \Delta(Fe) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.998 \\ 0.064 \end{pmatrix}$ pour le mode B_{1g} de l'oxygène. Le mode B_{1g} de l'oxygène ne sera définitivement pas important dans l'étude du couplage électrons-phonons, étant donné sa haute fréquence d'oscillation, l'éloignement des atomes d'oxygènes par rapport au plan des atomes de fer et, finalement, l'éloignement de la densité d'états des atomes d'oxygènes par rapport au niveau de Fermi. Nous nous permettrons donc de l'ignorer dans la suite des choses.

5.2.1.2 Mode A_{1g} de l'arsenic et du lanthane

Nous avons aussi répété l'exercice pour le mode A_{1g} de l'arsenic et du lanthane. Celui-ci fait bouger les atomes de lanthane et d'arsenic selon l'axe z . Nous savons que ce mode n'est pas sans importance dans l'étude des pnictures de fer, car il vient faire varier la position z de l'arsenic, paramètre d'une importance capitale pour la supraconductivité dans ces matériaux [15]. Cela dit, pour de petits déplacements autour de la position d'équilibre, aucune force n'apparaît sur les atomes non-liés par le mode A_{1g} . Ceci indique que ce mode ne va pas exciter des modes anharmoniques, comme c'était le cas pour le mode B_{1g} du fer et de l'oxygène. Comme ceci ne crée pas de forces sur les atomes, alors un graphique tel que celui représenté à la figure 5.1 pour le mode B_{1g} du fer est inutile.

En découplant les modes à l'aide de la procédure décrite à la section traitant du mode B_{1g} du fer, nous pouvons évaluer les fréquences pour ces modes avec la DFT. Nous utilisons toujours, ici, la fonctionnelle PBE.

Ainsi, nous trouvons, pour le mode A_{1g} de l'arsenic, une fréquence $\omega_{As}^{A_{1g}} = 207 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur se compare très bien avec les données de diffusion Raman qui montrent une fréquence de [34] 208 cm^{-1} . Les autres auteurs de calculs DFT évaluent cette fréquence à 203 cm^{-1} [32] et à 205 cm^{-1} [11]. Tout est cohérent, donc, pour le mode A_{1g} de l'arsenic dans le LaOFeAs. Cependant, nous trouvons aussi une fréquence, pour le mode A_{1g} du lanthane de $\omega_{La}^{A_{1g}} = 186 \text{ cm}^{-1}$, ce qui se compare moins bien avec les résultats expérimentaux qui montrent plutôt des fréquences de 161 cm^{-1} [32] et 162 cm^{-1} [34], mais qui se compare très bien avec les autres valeurs calculées avec la DFT : 181 cm^{-1} [32] et 178 cm^{-1} . Comme ce mode n'est pas crucial pour le couplage électrons-phonons, cette différence ne nous importera pas pour la présente étude.

Maintenant que nous sommes munis avec les valeurs propres de ces modes phononiques, nous pouvons traverser le vecteur propre de déplacement pondéré par la masse de l'atome. Ainsi, nous trouvons un vecteur propre de $\begin{pmatrix} \Delta(As) \\ \Delta(La) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.801 \\ -0.599 \end{pmatrix}$ par rap-

port aux positions relaxées pour le mode A_{1g} de l'arsenic et de $\begin{pmatrix} \Delta(As) \\ \Delta(La) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.811 \\ 0.585 \end{pmatrix}$

5.2.2 LaOFeAs dans la phase orthorhombique magnétique

Lorsque le LaOFeAs est magnétique, il y a apparition de spins sur les atomes de fer ce qui vient briser des symétries pour ce sous-ensemble de positions. Les atomes de fer, entre eux, n'occupent alors plus des positions de Wickoff équivalentes, ce qui fait en sorte que le mode B_{1g} du fer n'est plus intéressant, parce qu'il ne cause plus de couplage électrons-phonons. Nous ne nous intéressons alors qu'au mode A_{1g} de l'arsenic et du lanthane.

Nous avons donc fait des déplacements de 0.05 \AA de manière à pouvoir diagonaliser la matrice. Nous trouvons un $\omega_{As}^{A_{1g}} = 210 \text{ cm}^{-1}$ et de $\omega_{La}^{A_{1g}} = 137 \text{ cm}^{-1}$ avec la fonctionnelle PBE. Le passage au système magnétique vient, par conséquent, faire tomber davantage la fréquence du mode A_{1g} du lanthane alors que la fréquence du mode A_{1g} de l'arsenic bouge tout juste. Nous trouvons comme valeurs de vecteur normalisé par la masse de $\begin{pmatrix} \Delta(As) \\ \Delta(La) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.999 \\ -0.05 \end{pmatrix}$ pour le mode A_{1g} de l'arsenic et de $\begin{pmatrix} \Delta(As) \\ \Delta(La) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.105 \\ 0.994 \end{pmatrix}$ pour le mode A_{1g} du lanthane.

Notons, plus particulièrement, que ces mouvements impliquent une annihilation du moment magnétique sur les atomes de fer si on déplace les atomes d'arsenic de 0.05 \AA selon le mode et une augmentation à $1.86 \mu_B$ par atome de fer lorsque nous bougeons l'atome de lanthane indépendamment de l'atome d'arsenic. Ainsi, nous pouvons conclure que le mode A_{1g} de l'arsenic couple fortement avec les atomes de fer dont les électrons d occupent le niveau de Fermi alors que le mode relié au La, lui, couple faiblement étant donné son petit impact.

5.3 Étude du déplacement des bandes par les modes de vibrations

Maintenant que nous avons calculé les fréquences des deux modes pertinents pour notre étude ainsi que leur vecteur propre pour les déplacements, il nous faut étudier le déplacement des bandes au niveau de Fermi. En effet, il s'agit-là d'une composante importante de l'équation 5.7.

5.3.1 LaOFeAs dans la structure tétragonale paramagnétique

Il y a 5 bandes qui croisent le niveau de Fermi, tel qu'il est illustré à la figure 4.1. Il faut ainsi regarder le déplacement en énergie de ces bandes par rapport à la structure originale pour pouvoir étudier le couplage électrons-phonons. Cependant, alors que ces 5 bandes seront à regarder pour le mode A_{1g} , les modes B_{1g} , eux, ne devraient exciter que les deux bandes E_g , dégénérées à Γ . Regardons d'un peu plus près le comportement de ces bandes lorsque nous excitons ces modes.

5.3.1.1 Mode B_{1g} du fer

Un déplacement du mode B_{1g} , comme nous l'avons expliqué précédemment, ne devrait exciter que les bandes E_g , c'est-à-dire les deux bandes dégénérées que nous pouvons observer à Γ . Or, en faisant un déplacement, nous nous sommes rendus compte que plusieurs bandes au niveau de Fermi bougent aussi, même si la théorie des groupes nous indique que ceci ne devrait pas arriver.

Nous pouvons observer, à la figure 5.3, le déplacement des bandes (meV) en fonction du déplacement des atomes de fer (pm). Notre attente serait de voir un déplacement linéaire des bandes 29 et 30 qui correspondent aux deux bandes dégénérées, alors que les autres bandes devraient avoir un déplacement nul. Or, aucune bande ne semble rester à 0 ou avoir un déplacement linéaire, du moins sur les gros déplacements. Ceci laisse entendre qu'il est possible que nos déplacements soient trop grands et qu'il faille aller chercher des termes d'ordres supérieures dans la théorie des perturbations que nous avons appliquée à la section 5.1.3 sur le couplage électrons-phonons. En effet, nous avons appliqué les règles de sélections sur le terme de couplage électrons-phonons au

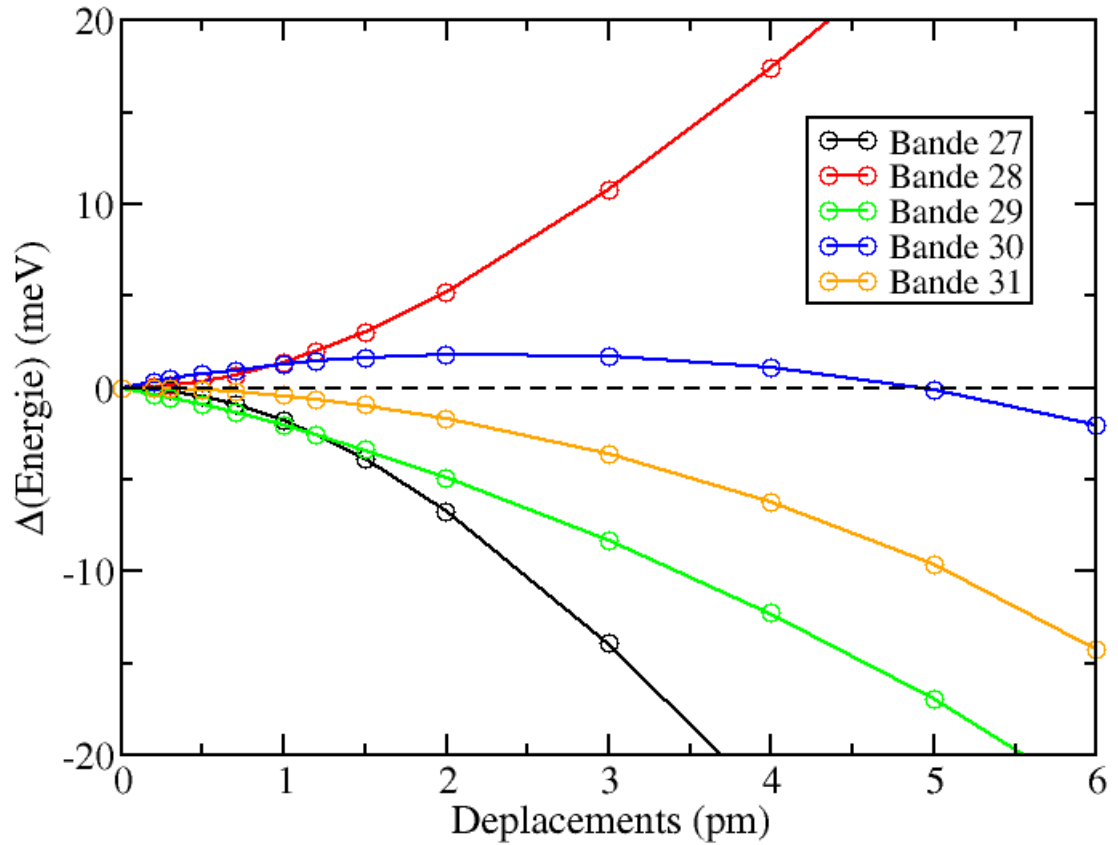


Figure 5.3 – Déplacements des bandes (meV) autour du niveau de Fermi en fonction du déplacement (pm) par atome de fer pour le mode B_{1g} du fer. Les courbes ne correspondent pas à un ajustement linéaire et ne sont là que pour rendre les données plus facile à visualiser.

premier ordre de la théorie des perturbations. Il est possible que les ordres subséquents ne soient pas négligeables.

Avant d'aller plus loin, il serait intéressant de regarder les déplacements du point 0 tels que prévu par la théorie. En effet, si nous considérons un oscillateur harmonique dans son état fondamental, nous avons une énergie de $\frac{1}{2}\hbar\omega$ que nous pouvons égaler à $\frac{1}{2}M\omega^2x^2$, l'énergie potentielle, si x équivaut à l'amplitude du mouvement. En isolant x , pour trouver le déplacement du point 0 pour un oscillateur harmonique dans son état

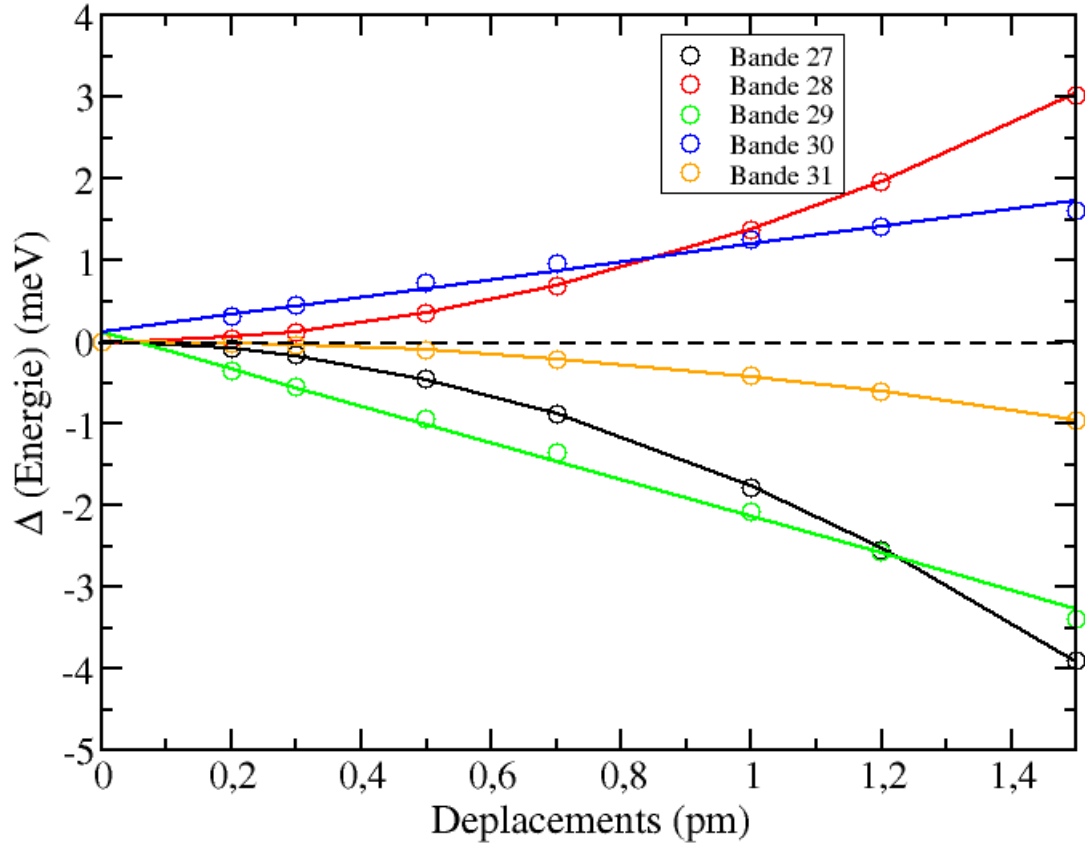


Figure 5.4 – Déplacements des bandes (meV) autour du niveau de Fermi en fonction du très petit déplacement (pm) par atome de fer pour le mode B_{1g} du fer. Les courbes correspondent à un ajustement linéaire de polynômes d'ordre 1 pour les bandes 29 et 30, et d'ordre 2 pour les bandes 27, 28 et 31.

fondamental, nous trouvons $x = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}$. Avec le formalisme que nous avons développé à la section 5.1.2, il est important de réaliser que, pour un mode excitant plusieurs atomes, il faut utiliser la masse réduite du système, $M = \sum_{i,\alpha} \varepsilon_{i,\alpha}^2 m_i$ dans l'équation pour le mouvement du point 0, avec i l'indice sur les masses, α l'indice sur les trois directions, ε le vecteur de déplacement normalisé et m , la masse. Ainsi, nous trouvons pour le mode B_{1g} du fer, en utilisant les données obtenues à la section sur la détermination du vecteur de vibration du mode propre B_{1g} , une valeur de déplacement 13 pm. Ainsi, déjà, tous nos

déplacements sont assez bas pour rester dans l'état fondamental de vibration !

Nous avons donc restreint notre étude à de beaucoup plus petits déplacements. À la figure 5.4, nous pouvons y voir le graphique correspondant. Nous y voyons clairement, maintenant, que les bandes 29 et 30 possèdent bien un comportement linéaire, alors que les autres bandes possèdent un comportement quadratique. Les deux bandes qui devraient être déplacées, au premier ordre, sont par conséquent les bandes desquelles nous attendions ce comportement. De l'autre côté, les bandes 27, 28, et 31 sont excitées, mais au deuxième ordre seulement. Il est ainsi maintenant évident que, dans la figure 5.3, lorsque nous sommes à de relativement grands déplacements, nous allons chercher des termes d'ordres supérieurs qui ont un effet cumulatif important.

Ceci ne nous laisse pas sans interrogation. En effet, il est habituel d'utiliser la théorie BCS avec les phonons comme mécanisme de couplage des électrons via le couplage électrons-phonons. Cela dit, nous nous arrêtons au terme de premier ordre parce que les autres termes devraient être négligeables. Par contre, nous pouvons voir, à la figure 5.3, que les corrections d'ordres supérieurs ne sont pas négligeables dans le cas du mode B_{1g} du fer. D'autant plus, que, comme nous l'avons mentionné précédemment, nous sommes bien en-deçà de la valeur du déplacement du point 0 qui est de 13 pm. Il serait intéressant de s'interroger à savoir ce que rajouterait les termes d'ordres supérieurs au couplage électrons-phonons. Ceci ne sera cependant pas fait dans la présente étude. Ce serait cependant quelque chose à explorer dans le futur.

5.3.1.2 Modes A_{1g} de l'arsenic et du lanthane

Nous avons aussi regardé, en utilisant différentes grandeurs de déplacements diagonaux normalisés par les masses, les déplacements des bandes autour du niveau de Fermi. Ces données sont présentées aux figures 5.5 et 5.6.

Cette fois-ci, le comportement est beaucoup plus linéaire pour les grandeurs en jeu, ce qui est conforme à ce que nous nous attendions à voir. D'ailleurs, nous l'avons mentionné à la section 5.2.1.2, il n'y a pas de forces créées sur les autres atomes comme c'était le cas pour le mode B_{1g} du fer, tel que présenté à la figure 5.1.

Les deux modes A_{1g} que nous avons calculés respectent les propriétés attendues par

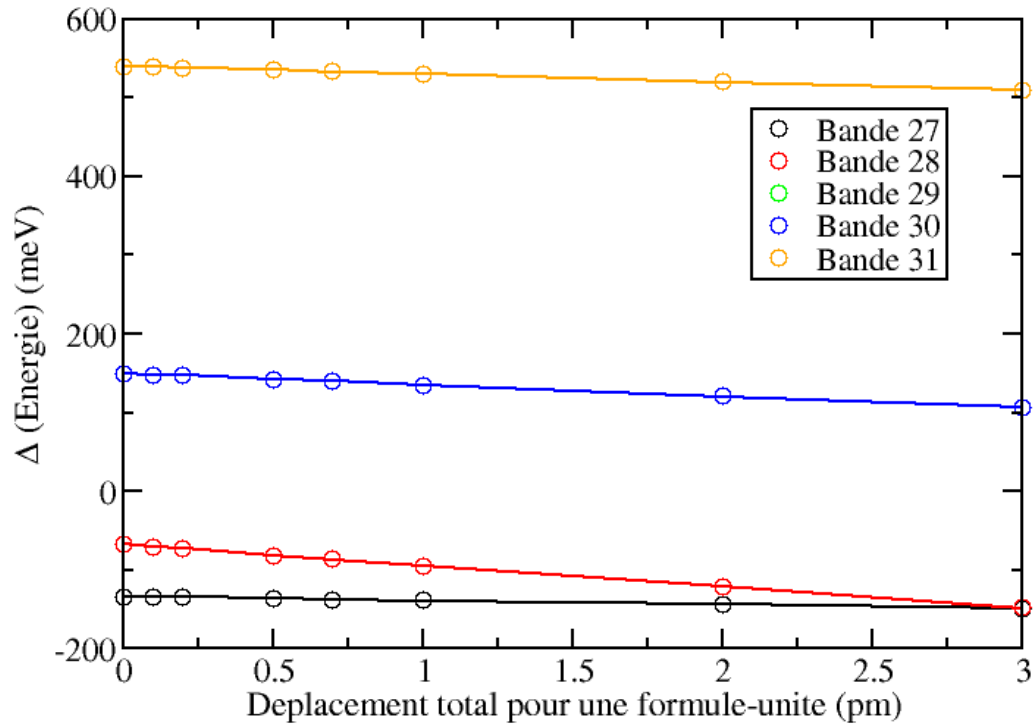


Figure 5.5 – Déplacement des bandes (meV) autour du niveau de Fermi en fonction du très petit déplacement (pm) par formule-unité pour le mode A_{1g} de l'arsenic. Les courbes correspondent à un ajustement linéaire de polynômes d'ordre 1. Les bandes 29 et 30 sont dégénérées et se chevauchent, ce qui explique pourquoi il n'y a que 4 bandes de visibles.

ce type de mode. En effet, aucune symétrie n'est brisée et la dégénérescence des bandes 29 et 30 est conservée, contrairement au mode B_{1g} du fer.

5.4 Le futur du projet

Le comportement non-conventionnel du mode B_{1g} du fer de même qu'un manque de temps nous empêche de continuer plus loin sur ce chemin. Il nous resterait à calculer la densité d'états de chacune des 5 bandes au niveau de Fermi, ce qui n'est pas très bien défini en soit, étant donné les croisements auxquels sont soumises les bandes.

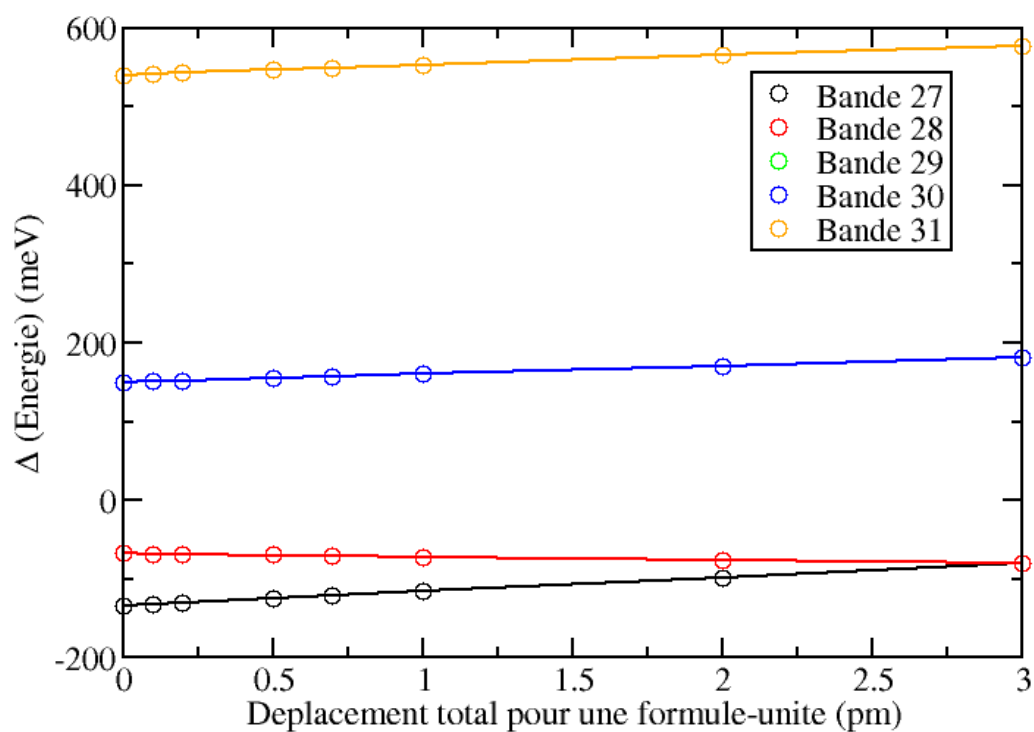


Figure 5.6 – Déplacement des bandes (meV) autour du niveau de Fermi en fonction du très petit déplacement (pm) par formule-unité (1 atome d'arsenic et 1 atome de lanthane) pour le mode A_{1g} du lanthane. Les courbes correspondent à un ajustement linéaire de polynômes d'ordre 1. Les courbes correspondent à un ajustement linéaire de polynômes d'ordre 1. Les bandes 29 et 30 sont dégénérées et se chevauchent, ce qui explique pourquoi il n'y a que 4 bandes de visibles.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés du LaOFeAs, tant au niveau structural qu'électronique. Nous avons commencé par faire une brève introduction au domaine des pnictures de fer avant d'introduire la DFT, puis nous avons calculé les propriétés structurales du LaOFeAs. Ensuite, nous avons concentré nos efforts sur l'étude des propriétés électroniques du LaOFeAs. Tout ceci a été fait en utilisant la structure orthorhombique en phase AFM2 et la structure tétragonale en phase paramagnétique de façon à voir l'effet de l'état fondamental sur les propriétés. De plus, nous avons regardé l'effet des fonctionnelles sur toutes ces caractéristiques. Finalement, nous nous sommes penchés sur la question des modes de vibrations du LaOFeAs.

Le chapitre 1 nous aura permis de nous rendre compte que la littérature, dans le cadre de l'application de la DFT au LaOFeAs, est très divisée et que la valeur de l'aimantation par atome de fer varie grandement d'une étude à l'autre, dépendamment du code utilisé et du choix de fonctionnelle. Il s'agit donc d'un matériau très sensible aux paramètres employés, notamment sur la grandeur du lien fer-arsenic. Nous y avons aussi vu que des calculs de couplage électrons-phonons ont déjà eu lieu [17], sur ce matériau, mais que les suppositions de l'étude étaient fausses [18].

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales du LaO-

Tableau 6.I – Écarts sur les propriétés structurales du LaOFeAs paramagnétique sous deux fonctionnelles différentes. Les propriétés *a*, *b* et *c* font référence aux paramètres de maille du cristal alors que les atomes séparés par un tiret font référence aux grandeurs de liens.

Propriétés	PBE écart (%)	LDA écart (%)
<i>a</i> et <i>b</i>	0.2	2
<i>c</i>	1	4
Fe-Fe	0.4	2
Fe-As	3	5
La-O	1	0.8

Tableau 6.II – Écart sur les propriétés structurales pour le LaOFeAs magnétique sous quatre fonctionnelles différentes. Les propriétés *a*, *b* et *c* font référence aux paramètres de maille du cristal alors que les atomes séparés par un tiret font référence aux grandeurs de liens.

Propriétés	Écart (%) PBE	Écart (%) LDA	Erreurs (%) PBE+U	Écart (%) LDA+U
a	1	2	3	0.8
b	0.7	2	0.6	2
c	0.2	3	2	4
Fe-Fe (1)	0.7	2	0.7	2
Fe-Fe (2)	1	2	2	1
Fe-As	1	5	2	5
La-O	1	0.4	0.4	0.4

Tableau 6.III – Grandeurs du moment magnétique par atome de fer pour les différentes structures relaxées sous les quatre fonctionnelles utilisées.

Fonctionnelles	Moment magnétique par atome de fer (μ_B)
PBE	1.85
LDA	0.251
PBE+U	1.11
LDA+U	0.810

FeAs. Ces données sont illustrées au tableau 6.I dans le cas du LaOFeAs paramagnétique et au tableau 6.II dans le cas du LaOFeAs magnétique. Finalement, nous pouvons voir, au tableau 6.III, les différents moments magnétiques par atome de fer que nous obtenons avec les différentes structures relaxées sous différentes fonctionnelles. Rappelons, pour ce dernier tableau, que la valeur expérimentale est de $0.8 \mu_B$ par atome de fer pour du LaOFeAs monocristallin. Nous voyons ici que la PBE décrit très bien le LaOFeAs paramagnétique, beaucoup mieux même que la LDA. Les grandeurs des axes de même que les grandeurs des liens fer-fer sont très bien décrits en PBE, et elle est aussi meilleure pour évaluer la distance entre le fer et l'arsenic, ce qui est crucial dans ce matériau.

Dans le cadre du LaOFeAs magnétique, la PBE permet de trouver une très forte aimantation (par rapport à la valeur expérimentale) de $1.85 \mu_B$, mais les propriétés structurales sont beaucoup mieux décrites avec cette fonctionnelle qu'avec la LDA. Rappelons que les propriétés structurales calculées avec cette dernière sont très proches des grandeurs du système paramagnétique étant donné sa faible aimantation de $0.251 \mu_B$. La DFT+U, elle, s'il est vrai qu'elle permet d'obtenir des valeurs de moments magnétiques plus près de la valeur expérimentale de $0.8 \mu_B$, surtout pour la LDA+U qui donne une valeur de $0.810 \mu_B$, agrandit les erreurs sur les paramètres structuraux par rapport à la PBE normale. Il s'agit donc de faire un compromis entre une valeur expérimentale de l'aimantation qui est très près de l'expérience pour une structure moins bien décrite et une valeur expérimentale relativement loin de l'expérience pour l'aimantation avec une structure mieux décrite. L'erreur sur le lien crucial Fe-As dans la LDA+U est beaucoup plus grande que dans la PBE+U et la PBE conventionnelle est toujours la meilleure pour décrire ce lien. Dans tous les cas, cependant, l'axe ferromagnétique correspond à l'axe le plus court alors que l'axe antiferromagnétique correspond à l'axe le plus long, dans le cristal. Nous avons aussi regardé les énergies de stabilisation du cristal qui montraient que la phase AFM2 en structure orthorhombique est toujours énergétiquement favorable par rapport à la phase paramagnétique dans la structure tétragonale. De l'autre côté, la phase paramagnétique en structure tétragonale est toujours favorisée par rapport à la phase paramagnétique en structure orthorhombique.

Nous avons poursuivi notre étude en nous penchant sur les propriétés électroniques

de notre matériau au chapitre 4. Pour le LaOFeAs paramagnétique, nous avons observé deux cylindres, dans la surface de Fermi, autour de M et de Γ . Nous en avons profité pour calculer le nesting qui était effectivement optimal dans la direction M , ce qui est souvent précurseur d'une onde de densité de spins (une rayure). Nous y avons vu que les deux bandes dégénérées près de Γ correspondent aux orbitales d_{zx} et d_{zy} du fer. Au niveau de Fermi, nous avons une très grande pente de la densité d'états, ce qui implique une instabilité du système et une incertitude sur la constante de couplage électrons-phonons. Nous avons d'ailleurs pu observer que ce sont les orbitales d du fer qui peuplent majoritairement le niveau de Fermi, pour le système paramagnétique grâce à la densité d'états projetée sur une sphère pour chaque orbitale.

Pour le LaOFeAs magnétique, nous y avons vu que la dégénérescence des bandes est levée à Γ , pour nos deux orbitales d du fer, et que plus le moment magnétique est fort, et plus cette levée de dégénérescence est grande. Les bandes ont grandement déserté le niveau de Fermi, avec la PBE, et se sont repoussées mutuellement de parts et d'autres, même s'il y a toujours présence de cylindres : de très petits pour la PBE, qui a une forte aimantation par atome de fer, et des semblables au système paramagnétique dans le cas de la LDA conventionnelle. Le niveau de Fermi est maintenant situé dans un creux de la densité d'états. La LDA+U et la PBE+U donnent, entre eux, des résultats similaires, ce qui n'est pas surprenant étant donné la ressemblance au niveau du moment magnétique sur chaque atome de fer. En effet, les structures de bandes présentent des cylindres plus gros qu'avec la PBE normale qui avait de petits cylindres, et les bandes sont plus présentes au niveau de Fermi. La LDA+U possède un petit cylindre supplémentaire au centre par rapport à la PBE+U, sans doute dû à son plus faible moment magnétique qui permet le rapprochement des bandes au niveau de Fermi. La densité d'états projetée pour l'atome de fer montre d'ailleurs que les contributions des autres atomes au niveau de Fermi ne sont plus aussi négligeables qu'avec le système paramagnétique. Dans tous les cas, dans le système magnétique, les cylindres ne semblent pas commensurables, ne laissant pas de places au nesting, comme prévu.

Finalement, au chapitre 5, nous avons commencé à étudier les différents paramètres requis au calcul du couplage électrons-phonons. Nous avons commencé par décompo-

ser nos modes normaux de vibrations par site atomiques pour le LaOFeAs paramagnétique et magnétique avant de regarder quels modes étaient importants pour le couplage électrons-phonons : les modes B_{1g} du fer et de l'oxygène de même que les modes A_{1g} de l'arsenic et du lanthane. Nous avons trouvé des fréquences pour chacun de ces modes de $\omega_{Fe}^{B_{1g}} = 220cm^{-1}$, $\omega_O^{B_{1g}} = 298cm^{-1}$, $\omega_{As}^{A_{1g}} = 207cm^{-1}$, $\omega_{La}^{A_{1g}} = 186cm^{-1}$. Ces valeurs se comparent bien avec la littérature, sauf pour la fréquence du mode du lanthane qui coïncide bien avec les autres études DFT, mais qui n'est pas cohérente avec les valeurs expérimentales de $161cm^{-1}$. Nous avons fait une brève excursion dans le cas du LaOFeAs magnétique et avons calculé des fréquences $\omega_{As}^{A_{1g}} = 210cm^{-1}$ et $\omega_{La}^{A_{1g}} = 137cm^{-1}$. Pour un petit déplacement de 5 pm des atomes d'arsenic selon le mode A_{1g} , le moment magnétique était supprimé alors qu'il était un peu renforcé dans le cas du déplacement du lanthane, ce qui laisse sous-entendre un fort couplage du mode A_{1g} de l'arsenic avec les atomes de fer.

Nous avons ensuite jeté un regard du côté des déplacements des bandes autour du niveau de Fermi. Nous nous sommes rendus compte que, pour le mode B_{1g} , qui ne devrait affecter que les bandes dégénérées au niveau de Fermi, les trois bandes situées de part et d'autre des bandes E_g se déplacent avec une dépendance allant au second ordre avec le déplacement des atomes. Or, nous n'avons appliqué les règles de sélections que sur le terme de couplage électrons-phonons au premier ordre, et c'est dans cette approximation que nous avons conclu que seule les bandes E_g devraient se déplacer. Or, il est tout à fait possible que les ordres subséquents ne soient pas négligeables et que c'est ce que nous calculons. Il serait intéressant de voir ce qui se passerait avec les prédictions de la théorie BCS si nous commencions à considérer les termes d'ordres subséquents, qui ne sont clairement pas, ici, négligeables. Les déplacements du mode A_{1g} de l'arsenic, eux, sont tous linéaires, conformément à ce que nous attendions.

Nous avons du cesser le travail à ce point-là. En effet, le temps venait à manquer et le comportement anormal du mode B_{1g} du fer demande une certaine réflexion avant de pousser plus loin l'étude. Il nous resterait cependant à calculer la densité d'états de chacune des 5 bandes qui croisent le niveau de Fermi, ce qui n'est pas très bien défini en soit, étant donné les croisements auxquels sont soumises les bandes.

Il serait cependant intéressant de pouvoir se demander comment contribuent les termes d'ordres supérieurs du couplage électrons-phonons aux prédictions de la théorie BCS. Il serait aussi intéressant d'en faire une étude dépendante du dopage. Par ailleurs, il est aussi possible d'utiliser le nesting calculé et, avec une partie du formalisme GW développé dans ABINIT, trouver la constante diélectrique dynamique, c'est-à-dire du système interagissant.

La recherche sur les pnictures de fer est encore jeune et l'étude approfondie de leurs propriétés structurales et électroniques est un pas de plus vers la compréhension des supraconducteurs à haute température critique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 64 :189–193, 1986.
- [2] Y. LePage, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull, and D. M. Hwang. Room-temperature structure of the 90-K bulk superconductor $YBa_2Cu_3O_{8-x}$. *Phys. Rev. B*, 35(13) :7245–7248, May 1987.
- [3] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 58(16) :1676–1679, Apr 1987.
- [4] U.S. Department of Energy. *Basic research needs for superconductivity : Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity*, May 2006.
- [5] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c=26$ k. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3296–3297, 2008.
- [6] Ren Zhi-An, Lu Wei, Yang Jie, Yi Wei, Shen Xiao-Li, Zheng-Cai, Che Guang-Can, Dong Xiao-Li, Sun Li-Ling, Zhou Fang, and Zhao Zhong-Xian. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $Sm[O_{1-x}F_x]FeAs$. *Chinese Physics Letters*, 25(6) :2215, 2008.
- [7] N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. T. Fernández-Díaz, and M. Braden. Crystal and magnetic structure of the oxypnictide superconductor $LaFeAsO_{1-x}F_x$: A neutron-diffraction study. *Physical Review B*, 82(184521), 2010.
- [8] C. de la Cruz, Q. Huang, J.W. Lynn, Jiying Li, W. Ratcliff II, J.L. Zarestky, H.A. Mook, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, and Pengcheng Dai. Magnetic order

- close to superconductivity in the iron-based layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Nature Letters*, 453 :899–902, 2008.
- [9] H.-F. Li, W. Tian, J.-Q. Yan, J.L. Zarestky, R.W. McCallum, T.A. Lograsso, and D. Vaknin. Phase transitions and iron-ordered moment form factor in LaFeAsO . *Physical Review B*, 82(064409), 2010.
- [10] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F.J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Heiss, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner. The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor. *Nature Materials*, 8 :305–309, 2009.
- [11] T. Yildirim. Origin of the 150-K Anomaly in LaFeAsO : Competing Antiferromagnetic Interactions, Frustration, and a Structural Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :057010, Aug 2008.
- [12] I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri, K. Koepernik, and D. J. Singh. Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides. *Phys. Rev. B*, 78 :085104, Aug 2008.
- [13] Chao Cao, P. J. Hirschfeld, and Hai-Ping Cheng. Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: Effective hamiltonian from *ab initio* studies. *Phys. Rev. B*, 77 :220506, Jun 2008.
- [14] Francesco Cricchio, Oscar Grånäs, and Lars Nordström. Low spin moment due to hidden multipole order from spin-orbital ordering in LaFeAsO . *Phys. Rev. B*, 81 :140403, Apr 2010.
- [15] Z.P. Yin, S. Lebègue, M.J. Han, B.P. Neal, S.Y. Savrasov, and W.E. Pickett. Electron-Hole Symmetry and Magnetic Coupling in Antiferromagnetic in LaFeAsO . *Physical Review Letters*, 101(047001), 2008.
- [16] Markus Aichhorn, Leonid Pourovskii, Veronica Vildosola, Michel Ferrero, Olivier Parcollet, Takashi Miyake, Antoine Georges, and Silke Biermann. Dynamical

mean-field theory within an augmented plane-wave framework : Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO. *Phys. Rev. B*, 80, 2009.

- [17] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov. Is LaFeAsO_{1-x}F_x an Electron-Phonon Superconductor ? *Phys. Rev. Lett.*, 101 :026403, Jul 2008.
- [18] Felix Yndurain. Electron-phonon interaction in Fe-based superconductors : Coupling of magnetic moments with phonons in LaFeAsO_{1-x}F_x. *Arxiv*, (1009.4909v1), 2010.
- [19] Simon Pesant. *Étude, par principes premiers, des effets de la corrélation entre électrons sur les propriétés électroniques et magnétiques de polymères pontés et de supraconducteurs à haute température critique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2009.
- [20] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [21] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52 :R5467–R5470, Aug 1995.
- [22] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky. Local-density functional and on-site correlations : The electronic structure of la₂cuo₄ and lacuo₃. *Phys. Rev. B*, 49 :14211–14228, May 1994.
- [23] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [24] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [25] T Nomura, S W Kim, Y Kamihara, M Hirano, P V Sushko, K Kato, M Takata, A L Shluger, and H Hosono. Crystallographic Phase Transition and High-T_c Supercon-

- ductivity in LaFeAsO :F. *Superconductor Science and Technology*, 21(12) :125028, 2008.
- [26] Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Capillas C., Kroumova E., Ivantchev S., Madariaga G., Kirov A., and Wondratschek H. Bilbao crystallographic server : I. databases and crystallographic computing programs. *Z. Kristallogr.*, 221 :15, 2006.
- [27] Mois I. Aroyo, Asen Kirov, Cesar Capillas, J. M. Perez-Mato, and Hans Wondratschek. Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. *Acta Crystallographica Section A*, 62(2) :115–128, Mar 2006.
- [28] D.J. Singh and M.-H. Du. Density Functional Study of LaFeAsO_{1-x}F_x : A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism. *Physical Review Letters*, 100(237003), 2008.
- [29] M. D. Johannes and I. I. Mazin. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals. *Phys. Rev. B*, 77 :165135, Apr 2008.
- [30] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*, pages 343–344. Brooks/Cole, 1 edition, 1976.
- [31] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*, pages 310–311. John Wiley and Sons, third edition, 1999.
- [32] S C Zhao, D Hou, Y Wu, T L Xia, A M Zhang, G F Chen, J L Luo, N L Wang, J H Wei, Z Y Lu, and Q M Zhang. Raman spectra in iron-based quaternary CeO_{1-x}F_xFeAs and LaO_{1-x}F_xFeAs. *Superconductor Science and Technology*, 22(1) :015017, 2009.
- [33] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, and S.P.S. Porto. Normal Mode Determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10 :253–290, 1981.
- [34] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, K. Sasmal, Y.-Y. Sun, and C. W. Chu. Raman spectroscopy of rFeAsO (R=Sm,La). *Phys. Rev. B*, 77(22) :220505, Jun 2008.

- [35] Otfried Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*, pages 129–133. Springer, study edition, 1996.